Série A, N° 4440 N° d'ordre 5288

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jeanne GRUMBERG-AKRICHE

PREMIERE THESE :

"CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PHOTODISSOCIATION DES MOLECULES TRIATOMIQUES. REACTIONS CHIMIQUES ET PHENOMENE DE RELAXATION DES RADICAUX PRODUITS PAR PHOTOLYSE PAR ECLAIRS".

DEUXIEME THESE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le 11 MAR 1965 **devant la Commission d'examen :**

MM. LUCAS — Président

MATHIEU, HERMAN — Examinateurs

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41534911_0015

Série A, N° 4440 N° d'ordre 5288

THÈSES

présentées

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

pour obtenir le grade de

DOCTEUR ÈS-SCIENCES PHYSIQUES

par

Jeanne GRUMBERG-AKRICHE

PREMIERE THESE :

"CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA PHOTODISSOCIATION DES MOLECULES TRIATOMIQUES. REACTIONS CHIMIQUES ET PHENOMENE DE RELAXATION DES RADICAUX PRODUITS PAR PHOTOLYSE PAR ECLAIRS".

DEUXIEME THESE :

Propositions données par la Faculté

Soutenues le devant la Commission d'examen :

MM. LUCAS Président

MATHIEU, HERMAN } Examinateurs

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

(Janvier 1965)

FACULTE DES SCIENCES DE L'UNIVERSITE DE PARIS

- PROFESSEURS -

Doyen ..... M. ZAMANSKY

G. JULIA	T Analyse supérieure et Algèbre supérieure.
PRENANT	T Anatomie et Histologie comparée.
GRASSÉ	T Evolution des êtres organisés.
PREVOST	T Chimie organique.
WYART	T Minéralo et Cristallo.
TEISSIER	T Zoologie.
MANGENOT	T Biologie Vég. (Orsay)
AUGER	T Physique quantique et Relativité.
MONNIER	T Physiologie Générale.
PIVETEAU	T Paléontologie.
ROCARD	T Physique (E.N.S.).
CARTAN	T Mathématiques (E.N.S.)
LAFFITTE	T Chimie générale.
FAVARD	T Géométrie supérieure.
COULOMB	T Physique du Globe.
Mlle COUSIN	T Biologie Animale (SPCN)
CHRETIEN	T Chimie minérale.
DRACH	T Zoologie.
KASTLER	T Physique (E.N.S.).
EPHRUSSI	T Génétique.
RIVIERE	T Géologie SPCN & Sédim.
GAUTHERET	T Biologie Vég. (PCB).
LUCAS R.	T Recherches Physiques.
THOMAS A.	T Biologie cellulaire.
ARNULF	T Optique appliquée.
MORAND	T Physique Enseignement.
SOLLEILLET	T Physique (P.C.B.).
FORTIER	T Mécanique Exp. des Fluides.
DANJON	T Astronomie.
PETIT	T Biologie maritime.
QUENEY	T Météorologie et dynamique atmosphérique.
GALLIEN	T Embryologie.
EICHHORN	T Botanique.
DE CUGNAC	T Biologie Vég. (SPCN).
Mlle CAUCHOIS	T Chimie Physique.
THELLIER	T Physique du Globe.
L'HERITIER	T Biologie Géné. (Orsay).
GRIVET	R Radioélectricité (Orsay).
PONCIN	T Mécanique Générale.
DUBREIL	T Arithm. & Théorie des Nombres.

QUELET	T Chimie Organique.
CAGNIARD	T Géophysique appliquée.
CHAMPETIER	T Chimie macromoléculaire.
CUVILLIER	T Micropaléontologie.
JUNG	T Pétrographie.
TRILLAT	T Microscopie et diffraction électronique.
WIEMANN	T Chimie organique & struc.
JACQUINOT	T Spectroscopie et Physique céleste (Orsay).
VASSY	T Physique de l'atmosphère.
DESTOUCHES	T Théories Physiques.
AMIEL	T Chimie Générale.
HOCART	T Minéralogie et Cristallo.
J.P. MATHIEU	T Physique Optique.
COUTEAUX	T Biologie animale (P.C.B.).
MAY	T Zoologie (Orsay).
CHOQUET	T Théorie des fonctions et Topologie.
FELDMANN	T Biologie Végét. marine.
GUINIER	T Physique des Solides (Orsay).
JOST	T Physiologie comparée.
FORTET	T Calcul des Probabilités et Physique mathématique.
SCHARTZ	T Calcul diff. et Intégral.
CHOUARD	T Physiologie végétale.
MALAVARD	T Aviation (Techn. Aéronaut.).
BRELOT	T Calcul diff. et Intégral.
NORMANT	T Chimie organique.
BENARD	T Chimie Minérale.
BUVAT	T Botanique (E.N.S.)
DUGUE	T Statistiques Mathématiques.
SOULAIRAC	T Psychophysiologie.
ULRICH	T Physiologie végétale.
MARECHAL	T Optique théori. & appliq.
KIRRMANN	T Théories Chimiques.
CHADEFAUD	T Botanique.
Mlle LE BRETON	T Physio. de la nutrition.
LELONG	T Application de l'analyse à la géométrie.
DEVILLIERS	T Anatomie et Histol. Comp.
EHRESMANN	T Topologie Algébrique.
FRANCON	T Physique (SPCN).
GLANGEAUD	T Géographie Phys. & Géol. dynamique.
GODEMENT	T Mathématiques (M.P.C.)
PISOT	T Tech. Mathém. de la Phys.
ROCH	T Géologie.
SCHATZMAN	T Astrophysique.
TERMIER	T Paléontologie stratig.
ZAMANSKY	T Mathématiques générales.
LENNUIER	T Physique (M.G.P.).
RIZET	T Génétique.
ROUTHIER	T Géologie appliquée.

Mme TONNELAT	T Physique théorique.
DIXMIER	T Mathématiques (MPC).
SOUCHAY	T Chimie générale.
AIGRAIN	T Electrotechnique géné.
BRUSSET	T Chimie systématique.
M. LEVY	T Physique théorique des hautes énergies (Orsay).
Mme CHAIX	T Chimie biologique.
Mme HUREL-PY	T Biologie végétale (P.C.B.).
PIAUX	T Chimie (M.P.C.)
BRUN	T Mécanique théorique des Fluides.
LEDERER	T Chimie biologique.
Mme DUBREIL	T Mathématique (Agrég.).
Mme LELONG	T Mathématiques II (ENS).
BELLAIR	T Géologie (SPCN)
COTTE	T Physique électricité.
DUBOIS, J.E.	T Chimie organique.
LAMOTTE	T Zoologie (ENS).
MICHEL A.	T Chimie minérale (Orsay).
OLMER	T Energétique générale.
ROUAULT	T Electricité (Orsay).
GAUTHIER	T Mécanique appliquée
BARCHEWITZ	T Chimie Physique.
BROSSEL	T Physique atomique.
BUSER	T Physiologie comparée.
CAMUS	T Physiol. Végétale BMPV.
CASTAING	T Physique II Thermod. Orsay.
CURIEN	T Minéralo. & Crislallog.
MOYSE	T Physiologie végét. Orsay.
NOIROT	T Evolution des Etres Org.
PANNETIER	T Chimie générale.
POSSOMPES	T Zoologie.
PULLMANN	T Chimie quantique.
TEILLAC	T Physique Nucl. et Radio-activité.
TONNELAT	T Biologie Physico-chim.
VILLE	T Econométrie.
WILLEMART	T Chimie (P.C.B.).
DODE	T Chimie (Orsay)
FREYMANN	T Recherches Physiques.
GUINOCHET	T Biol. vég.SPCN (Orsay).
ROLLET	T Chimie minérale.
Mlle JOSIEN	T Chimie SPCN.
CHEVALLEY	T Géométrie algéb. et théorie des groupes.
ARNOULT	T Electronique (Orsay).
CHAPELLE	T Physique (Orsay).
DELANGE	T Mathématiques I (Orsay).
DENY	T Mathématiques Géné. Orsay.
GERMAIN	T Mécanique théor. des fluides.
LUCAS G.	T Géologie.

ALLARD	T Chimie Physique.
BERTHELOT	T Phys. des particules Fond.
BRICART	T Météor. et Phys. de l'Atmosphère.
Mme ALBE-FESSARD	T Phychophysiologie.
FRIEDEL	T Physique des Solides.
FRIEDEL	T (Orsay).
M. JULIA	T Etudes des Moléculaires naturelles complexes.
LENDER	T Biologie Anim. SPCN Orsay.
MAGAT	T Physico-Chimie des radio-éléments.
Mlle QUINTIN	T Electrochimie.
MONOD	T Chimie du métabolisme.
BENOIT	T Physiol. anim. (Orsay).
DE POSSEL	T Analyse numérique.
CHARLOT	T Chimie analytique.
LEMEE	T Physiol. Vég. BMPV (Orsay)
GUERIN	T Chimie MPC (Orsay).
CHATELET M.	T Chimie PCB
JEAN	T Physique Nucléaire Orsay.
MATTLER	T Physique SPCN.
BERGERARD	T Zoologie (Orsay).
BERTEIN	T Electronique (Orsay).
BOUISSIERES	Chimie des radioélém. (Orsay).
Mme COUTURE	T Thermodynamique et Méc. Physique.
ELLENBERGER	T Géologie des grandes régions du globe.
FRANC	T Biologie animale PCB.
SCHNELL	Botanique tropicale. (Orsay).
STOLKOWSKI	T Physiologie végétale.
ACHER	Chimie Biol. (Orsay).
BAUDOIN	Biologie animale PCB.
BEAUMONT	Biologie animale SPCN.
BLAMONT	T Géophysique ionosphère.
BOURREAU	Botanique.
CURIE D.	Physique MGP.
DURAND-DELGA	T Géologie.
FREON	T Chimie organique (Orsay).
HELLER	T Physiolog. végétale.
TORTRAT	T Calcul des Probabilités.
CAILLEUX	Géologie (SPCN).
MAGNAN	T Physique SPCN.
DAUDEL	T Mécanique ondulatoire appliq. à la chimie. Théorique et à la Phys. Nucléaire.
Mlle FOURCROY	Biologie Végétale SPCN.
Mme CHOQUET-BRUHAT	T Mécan. Analytique et méca. céleste.
Mlle VEIL	Physiologie Générale.
LWOFF	T Microbiologie.
SIESTRUNCK	T Mécan. Phys. & Expérim.
LACOMBE	T Métallurg. des métaux. Nucléaires.

BROCHARD	T	Physique PCB (Orsay).
CABANNES	T	Mécanique générale.
LESIEUR	T	Mathématiques I (Orsay).
MAZET	T	Mécanique générale (Orsay).
CAIRE		Géographie phys. et Géolog. Dynamique.
COMOLET	T	Mécanique des fluides.
CORABOEUF		Physiologie animale - Orsay.
DELLOUE		Physique de l'exosphère.
GORENFLOT		Botanique II (Orsay).
HOUILLON		Biologie animale PCB.
JULLIEN J.		Chimie SPCN (Orsay).
MALGRANGE T.		Technique Math. de la Physique (Orsay).
OLIVIER		Antropologie.
NOZERAN	T	Botanique II (Orsay).
BLANC-LAPIERRE	T	Physique ENS (Orsay).
CHEVAUGEON	T	Botanique (Orsay).
KAHANE	T	Mathématiques (Orsay).
SAMUEL	T	Mathémat. ENS féminines.
KOURGANOFF	T	Astronomie (Orsay).
THIRY	T	Mécanique céleste.
ABELES		Physique SPSCN.
AMAT		Physique PCB.
AUBOIN		Géologie.
Mme BENOIT-GUEUTAL		Physique Nucl. et radioactivité.
BOUGIS		Biologie marine (Villefranche ^{s}/mer).
BRUHAT	T	Mathématiques MPC.
BRUNN	T	Géologie historique (Orsay).
CHABBAL		Physique MGP (Orsay).
DEHEUVELS	T	Mathématique Propé. (Orsay).
D'ESPAGNAT		Physique théorique (Orsay).
FURON		Géologie SPCN.
Mme GANS	T	Génétique.
GENEVES		Biologie végétale PCB.
GUILBERT		Physique (CUS Orléans).
HUPE		Pétrographie.
HOLLANDE	T	Biologie générale.
LIONS	T	Analyse numérique.
MAITTE		Chimie PCB.
MEYER		Physique propédeutique.
NICOLAS		Géologie appliquée.
PANIGEL		Biologie générale.
RAVIER		Pétrographie.
ROSEAU	T	Mécanique théoriq. des Fluides.
ROUBINE		Electronique.
SILBER	T	Chimie P.C.B.
UEBERSFELD	T	Electronique.
YVON	T	Théories Physiques.

HERVE	T	Mathématiques.
NERON	T	Mathémat. MPC (Orsay).
Mme PECKER-WIMEL	T	Astrophysique.
BALKANSKY		Physique MPC.
LE CORRE	T	Electricité.
DELCROIX	T	Physique théorique (Orsay).
GOURDIN		Phys. Théor. des Hautes-Energies (Orsay)
LEHMANN	T	Phys. Exp. des Hautes-Energies (Orsay).
NATAF	T	Physique nucléaire et radioactivité (Orsay).
ECHALIER		Biologie animale PCB.
BARRAUD		Physiologie cellulaire.
LIORET		Physiologie végét. Orsay.
DARS		Géologie struc. & Géol. appliquée.
CAMEFORT	T	Botanique (agrégation).
VICHNIEWSKY	T	Mécanique industrielle.
BLAQUIERE		Electronique (Orsay).
ARNOUS	T	Physique théorique.
TATIBOUET		Chimie (CSU Orléans).
MALLIAVIN	T	Mathématique propé. Orsay.
GAUDEMAR		Chimie Propéd.
PEREZ Y JORBA		Phys. Exp. des Hautes-Energies (Orsay).
DAVID	T	Chimie (Agrég. Orsay).
BROUSSE	T	Mécanique théorique.

LE SECRETAIRE GENERAL,

R. POULLAIN.

A MES PARENTS

A MON EPOUX

A MON ENFANT.

Je prie Monsieur le Professeur R. LUCAS, Directeur du Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne, de bien vouloir trouver ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté de diriger cette thèse et m'avoir accueilli dans son laboratoire.

Je prie Monsieur le Professeur J. P. MATHIEU de bien vouloir accepter l'expression de mes respectueux remerciements pour ses encouragements bienveillants.

Je prie Madame R. HERMAN, Astronome à l'Observatoire de Meudon, de bien vouloir accepter mes sincères remerciements pour l'accueil bienveillant que j'ai trouvé dans son laboratoire.

Je prie Monsieur le Directeur Scientifique L. HERMAN de bien vouloir accepter l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir suggéré ce travail et guidé dans sa réalisation.

Je prie Monsieur le Professeur R. G. W. NORRISH F. R. S., Directeur du Laboratoire de Chimie Physique à Cambridge, de trouver ici l'expression de ma gratitude pour m'avoir permis d'effectuer un stage dans son Laboratoire.

Je remercie également le Docteur G. A. OLDERSHAW qui m'a conseillé utilement pour la réalisation future de l'appareil de photolyse par éclairs et qui m'a permis de collaborer à son travail sur l'anhydride sulfureux.

Je remercie sincèrement le personnel du Laboratoire des Recherches Physiques et, en particulier, les ingénieurs de l'atelier d'électronique qui ont participé à la mise au point des différents montages électroniques de l'appareil de photolyse par éclairs.

oo0oo

INTRODUCTION

Depuis la découverte de l'existence de molécules instables à durée de vie très brève, de nombreux chercheurs se sont consacrés à leur étude. Les premières méthodes employées étaient indirectes ; elles étaient basées sur l'analyse chimique des produits des réactions.

Depuis quelques dizaines d'années, de nouvelles techniques se sont développées qui permettent la production de grandes concentrations de radicaux libres. Ces molécules sont très importantes car elles forment les maillons des réactions chimiques ; pour comprendre les bases de la cinétique chimique, il faut analyser leur comportement.

L'intérêt de leur étude porte sur de nombreux points. Les conditions de leur formation sont liées aux valeurs des énergies de dissociation des molécules stables ; celles-ci permettent de déterminer les énergies de liaison et les chaleurs de formation.

Par l'analyse spectroscopique, il est possible, pendant leur courte durée de vie, de mesurer leurs constantes moléculaires et leur énergie d'excitation et de déterminer leurs états électroniques, de vibration et de rotation.

Il est aussi un problème sur lequel de nombreux efforts sont concentrés, c'est celui du transfert spontané d'énergie à l'intérieur de la molécule même, ou du transfert d'énergie par collision avec d'autres molécules, processus qui est le fondement même de la cinétique chimique. Il est évident, en effet, que ce processus représente la forme la plus importante d'interaction moléculaire par collisions qui ne conduise pas à un réarrangement moléculaire, c'est-à-dire à une réaction chimique.

Enfin, on peut obtenir des renseignements sur l'activité chimique des radicaux en étudiant leur recombinaison ou leur dissociation.

L'étude de ces molécules instables trouve de nombreuses applications, par exemple dans certains problèmes industriels (en particulier pour les combustions, le cracking des pétroles...), en astronomie dans l'étude spectroscopique des astres, en biologie pour les effets des radiations...

Depuis ces dernières années, une technique s'est développée qui permet la formation par photolyse d'une grande concentration de radicaux, et l'étude de sa variation au cours du temps par analyse spectroscopique : c'est la méthode de photolyse par éclairs.

J'ai utilisé cette technique pour dissocier par photolyse des molécules triatomiques simples, et étudier les radicaux et leur réaction avec l'oxygène, en particulier dans une réaction d'explosion.

Auparavant, il m'a paru intéressant d'entreprendre l'étude des spectres continus d'absorption et de phosphorescence, associés respectivement à la dissociation des molécules triatomiques étudiées et à la recombinaison des produits de dissociation.

Cette étude a porté principalement sur les molécules triatomiques suivantes : l'anhydride sulfureux SO_2 et le sulfure de carbone CS_2.

o0o

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX

A - APPAREIL DE PHOTOLYSE PAR ECLAIRS.

I. Principe et première réalisation :

J'ai construit au Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne, un appareil de photolyse par éclairs du type classique (figure 1). Le principe de cet appareil repose sur la possibilité d'obtenir des intensités lumineuses très grandes en des temps très courts, de l'ordre de 10 µs, par décharge condensée dans des tubes remplis de gaz rare sous basse pression. La figure 2 montre le schéma de principe de cet appareil.

Pour l'étude des corps en phase gazeuse, j'ai utilisé un tube cylindrique, en quartz, de 50 cm de long et de 3 cm de diamètre, muni à chaque extrémité d'une fenêtre F plane, soudée, également en quartz. Ce tube, appelé cuve à réaction (C. R.), est rempli du produit pur ou du mélange à étudier sous faible pression.

Un tube à décharge (T. P.) cylindrique, en quartz, de même longueur, appelé tube photolytique, est placé parallèlement au tube à réaction. A chacune de ses extrémités est soudée une électrode E en tungstène de 1 à 2 mm de diamètre. Il est rempli de krypton sous une pression de 5 à 6 cm de mercure, suffisante pour empêcher une décharge spontanée ; on déclenche la décharge en envoyant une impulsion de tension sur une fine électrode d'amorçage, placée en son milieu.

Un diffuseur cylindrique D entoure le tube à réaction et le tube à décharge ; sa paroi intérieure est recouverte d'oxyde de magnésium, ce qui permet de concentrer le maximum de lumière sur le produit à étudier.

Un deuxième tube à décharge T. S., appelé tube spectroscopique est aussi rempli de krypton sous une pression de 5 à 6 cm de mercure ; il émet un spectre continu très intense jusqu'à la limite de sensibilité du film utilisé, soit 2300 Å ; on peut ainsi photographier les spectres d'absorption des produits formés. Le faisceau lumineux émis par ce tube est focalisé sur la fente f du spectrographe à l'aide d'une lentille L en quartz, après avoir traversé la cuve à réaction dans toute sa longueur.

Les trois tubes sont en communication permanente A avec une canalisation à vide, ce qui permet de les vider et de les remplir sans qu'il soit nécessaire de les changer de place.

La figure 3 montre le schéma du système de charge et de déclenchement S. D. 1 (figure 2) du tube photolytique. Les électrodes principales E du tube photolytique sont connectées aux bornes d'un condensateur C de 20 µF chargé sous une tension de 10 kV.

La mise à la masse de la grille du thyratron EC 50, par l'intermédiaire du bouton poussoir A, débloque ce dernier tube et entraîne la décharge du condensateur C' de 10 µF, chargé sous une tension de 250 V, à travers le primaire d'une bobine de Tesla B ; le secondaire de cette dernière est connecté à l'électrode d'amorçage e du tube photolytique. Le rapport de transformation de la bobine étant de l'ordre de 50, on obtient une tension très élevée au centre du tube à décharge ; le gaz est alors suffisamment préionisé pour que la décharge condensée passe à travers le tube.

La figure 4 montre le système de charge et de décharge du tube spectroscopique S. D. 2. (figure 2). Ce dernier n'est pas connecté directement aux bornes du condensateur C de 2 µF, chargé sous une tension de 10 kV, contrairement au tube photolytique ; il est en série avec un thyratron à hydrogène 5C22 de grande puissance dont la grille est à la masse, ce qui bloque le tube.

Pour étudier l'évolution avec le temps des spectres d'absorption des produits de la réaction, il faut retarder l'éclair spectroscopique par rapport à l'éclair photolytique d'un temps connu, qui peut varier entre quelques microsecondes et une seconde ; les temps choisis sont voisins de la durée de vie des molécules transitoires formées.

Sous l'effet de l'éclair photolytique, une photodiode au germanium P (figure 2) envoie un signal à front très raide, qui est amplifié, retardé et mis en forme par une ligne à retard L. R. (figure 2) ; la figure 5 donne le schéma de cette dernière, qui a été construite puis modifiée au Laboratoire des Recherches Physiques. A la sortie de la ligne à retard, on dispose d'une impulsion positive de tension qui est envoyée sur la grille du thyratron à hydrogène et débloque ce dernier ; la décharge condensée passe alors dans le thyratron et dans le tube spectroscopique.

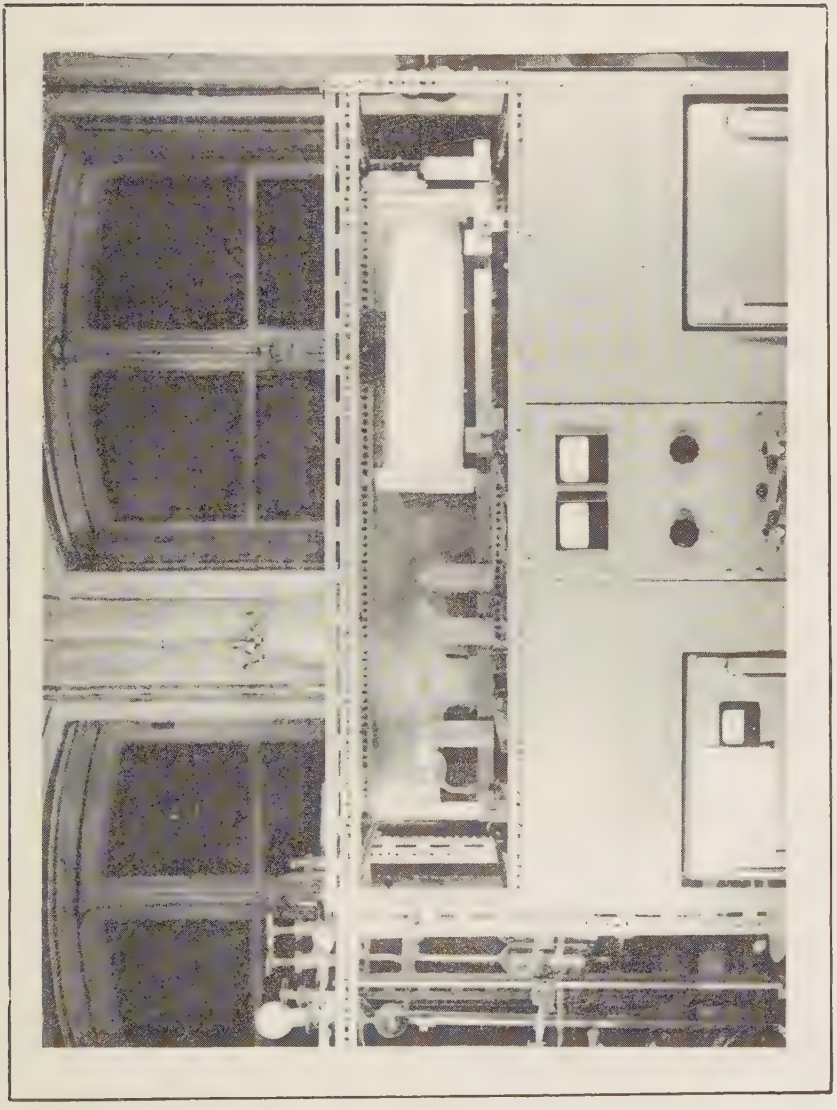


FIGURE 1. Appareil de photolyse par éclairs réalisé au Laboratoire des Recherches Physiques à la Sorbonne.

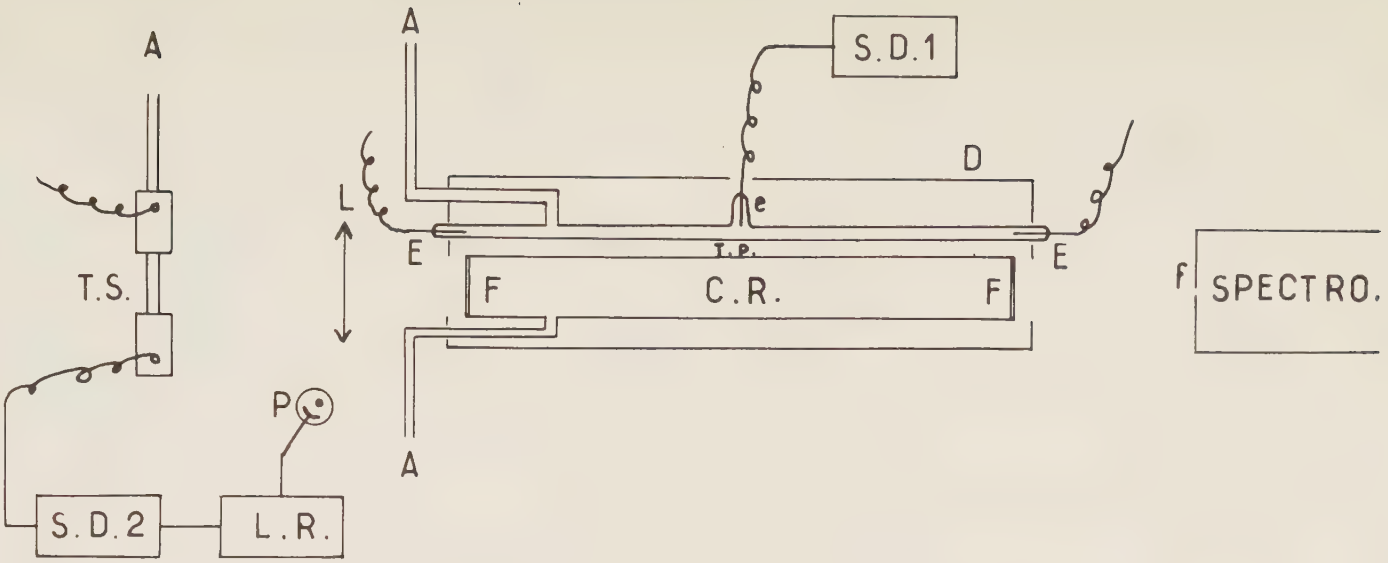


FIGURE 2. Schéma de principe de l'appareil classique de photolyse par éclairs.

A : Liaison des tubes avec la canalisation à vide.
D : Diffuseur cylindrique
f : Fente du spectrographe
L : Lentille de quartz (f = 30 cm).
C. R. : Cuve à réaction.
T. P. : Tube photolytique.
E : Electrodes en tungstène
F : Fenêtres planes en quartz
P : Photodiode au germanium
L. R : Ligne à retard
T. S : Tube spectroscopique.
S. D.1 : Système de déclenchement du tube photolytique
S. D. 2: Système de déclenchement du tube spectroscopique.

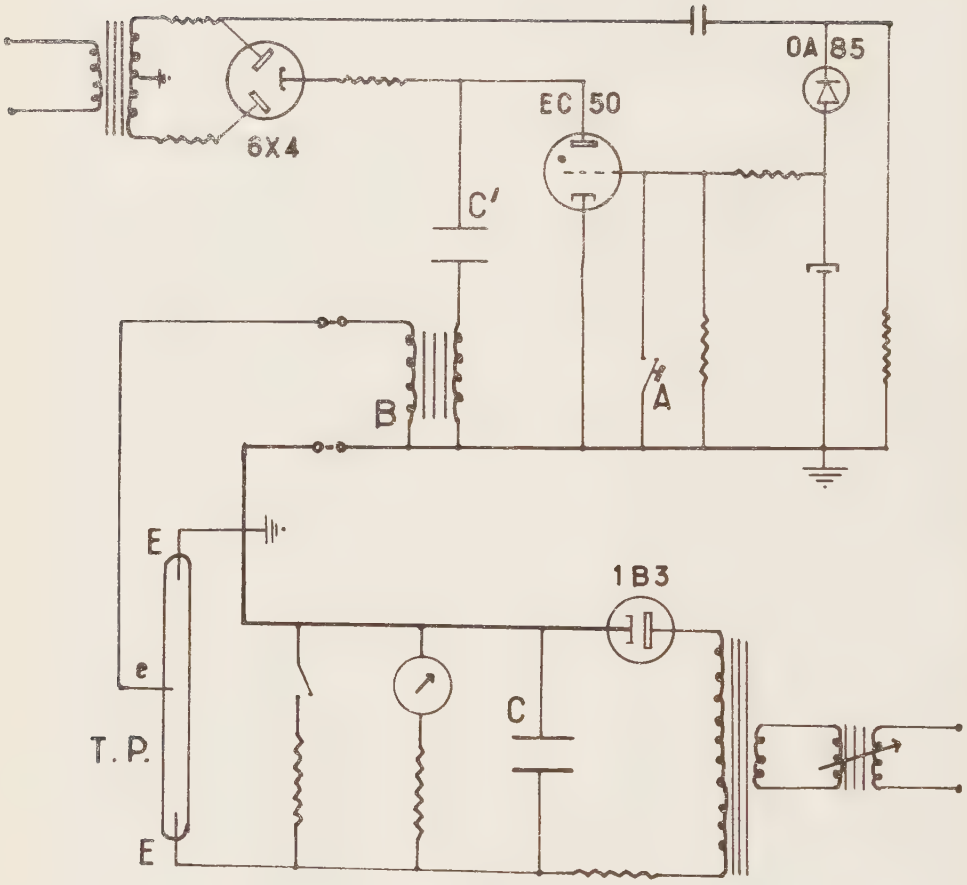


FIGURE 3. Schéma de montage du tube photolytique.

A : Bouton poussoir de mise à la masse de la grille du thyratron EC50.
B : Bobine de Tesla
T. P. : Tube photolytique
E : Electrodes du tube
C : Condensateur 20 µF, 10 kV.
C': Condensateur 10 µF, 1500 V.
e : Electrode d'amorçage.

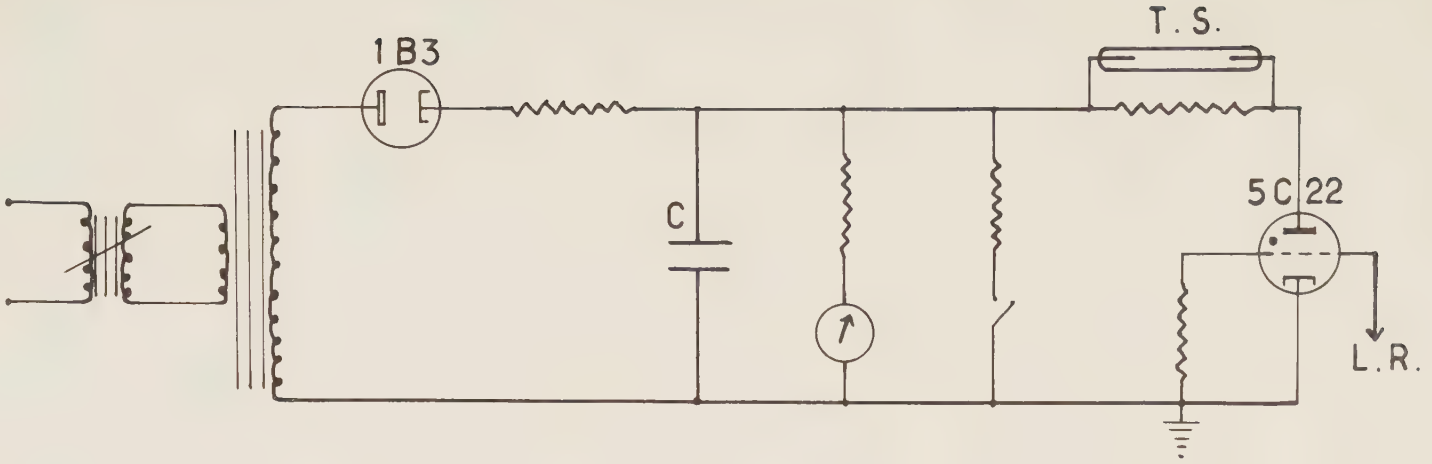


FIGURE 4. Schéma de montage du tube spectroscopique.

T. S. : Tube spectroscopique.
L. R. : Ligne à retard.
C : Condensateur 2 µF, 15 kV.
5C22 : Thyratron à hydrogène.

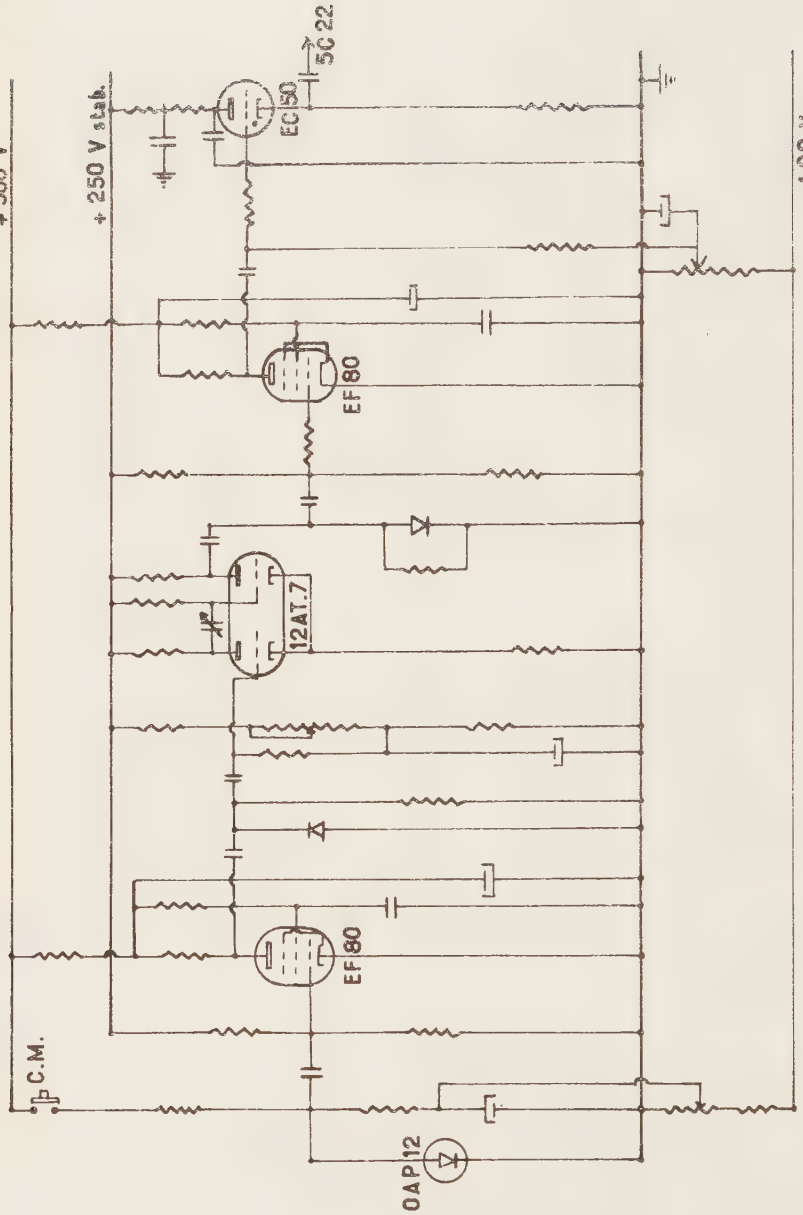


FIGURE 5. Schéma de la ligne à retard L. R.

OAP 12 : Photodiode au germanium.
C. M. : Bouton poussoir de commande manuelle.

Deux cellules photoélectriques à vide 90 AV servent à mesurer le retard effectif entre les deux éclairs ; leurs signaux sont amplifiés et mis en forme suivant le dispositif de la figure 6. Ce système est tel qu'il ne transmet que les impulsions négatives ; c'est-à-dire qu'il ne se déclenche que lorsque l'éclair a dépassé son maximum d'intensité ; le signal correspond à la partie descendante de l'impulsion lumineuse.

Un chronomètre électronique Rochar donne, par simple lecture, le retard effectif entre les deux éclairs. En effet, chaque cellule est placée de telle manière qu'elle ne voie qu'un seul tube à décharge. Sous l'effet de l'éclair photolytique, la première déclenche le chronomètre ; la deuxième qui ne voit que l'éclair spectroscopique, arrête le comptage. Le chronomètre, qui est sensible au huitième de microseconde, m'a permis d'enregistrer des retards de 5 µs. Mais j'ai pu constater à l'aide d'un oscilloscope Tektronix 545 A que chaque éclair a une durée de l'ordre de 10 à 15 µs. C'est pourquoi il est préférable d'étudier les spectres d'absorption pour des retards supérieurs à 20 µs.

L'appareil qui vient d'être décrit a été réalisé suivant le schéma devenu très classique, décrit pour la première fois par Porter (1).

J'ai apporté les modifications suivantes à ce montage :

a) Dans l'amplificateur de déclenchement du tube spectroscopique, j'ai remplacé le thyratron à hydrogène 5C22 qui limite le débit par un éclateur à demi-sphères en laiton. L'une des demi-sphères est percée suivant son axe pour laisser passer une électrode d'amorçage. A la sortie de la bobine de Tesla, l'impulsion est envoyée sur cette électrode.

b) La plus importante des modifications a trait à l'ensemble tube à réaction, tube photolytique et diffuseur cylindrique. En effet, j'ai tenté de réduire la perte d'énergie rayonnée entre le gaz émetteur dans le tube T. P. et le produit réagissant dans C. R. Si nous considérons le système tel qu'il a été décrit, nous constatons qu'il y a absorption par deux parois de quartz et par la couche d'air comprise entre les deux tubes. Il est vrai que certaines qualités de quartz sont transparentes jusqu'à 1600 Å.

Pour éviter ces inconvénients, j'ai fait construire un tube suivant le schéma de la figure 7. Le tube à décharge T. P. en quartz est glissé à l'intérieur de la cuve à réaction C. R. en pyrex, par l'intermédiaire de rodages côniques A, collés à la picéine. Les électrodes E en tungstène sont fixées au tube à décharge par des rodages côniques B graissés. Ainsi ce tube unique est entièrement démontable, y compris les fenêtres planes F en quartz, fixées par l'intermédiaire de rodages côniques C graissés. Dans ce tube, entre le krypton émetteur et le produit photolysé, il n'y a plus qu'une épaisseur de quartz et pas d'air du tout.

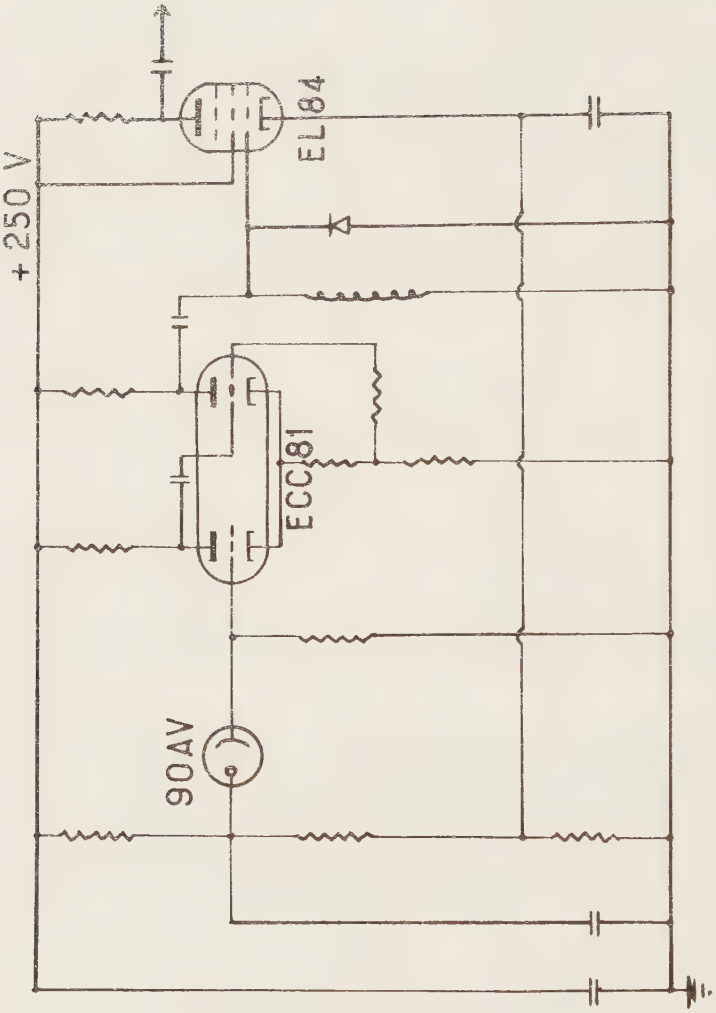


FIGURE 6. Dispositif d'amplification et de mise en forme des signaux de commande du chronomètre.

90 AV : Cellule photoélectrique à vide qui reçoit le signal lumineux de l'éclair.

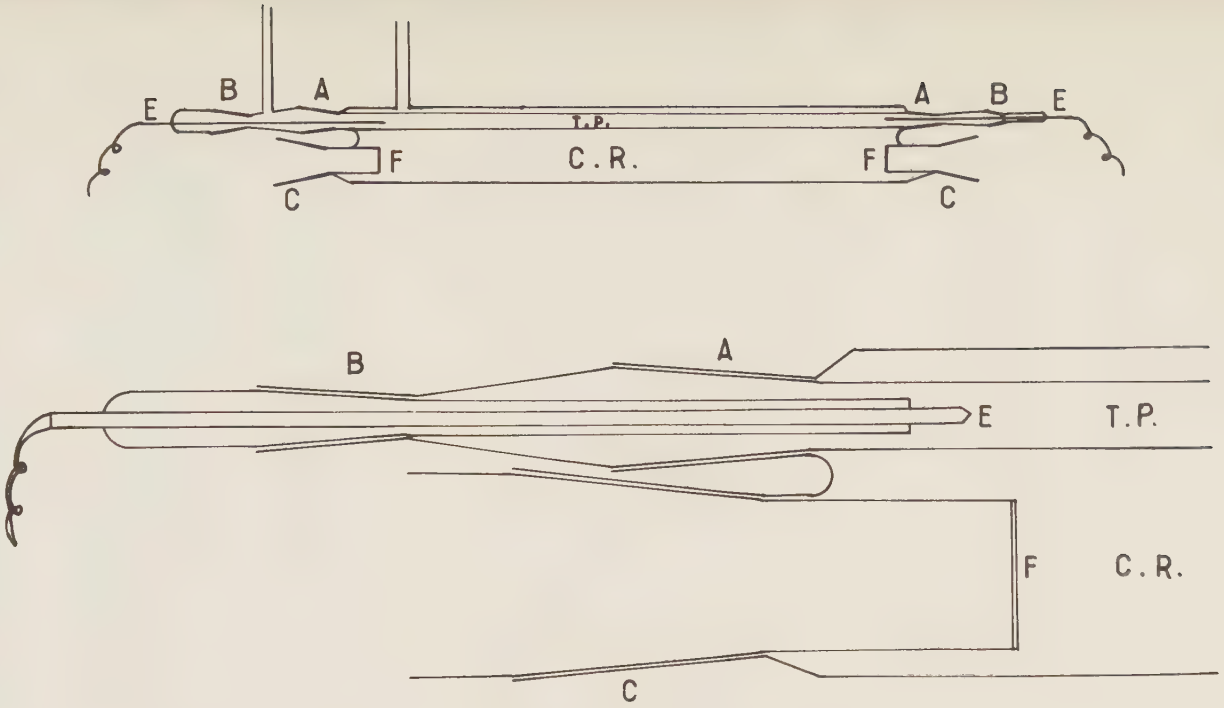


FIGURE 7. Appareil qui remplace l'ensemble composé du tube photolytique, de la cuve à réaction et du diffuseur cylindrique.

T. P. : Tube photolytique intérieur à la cuve à réaction C. R.
A : Rodage conique picéiné. B, C : Rodages coniques graissés.
E : Electrodes en tunstène. F : Fenêtres planes en quartz.

c) Pour des commodités de fabrication, ce nouveau tube ne possède pas d'électrode d'amorçage. Pour déclencher la décharge, j'ai mis le tube photolytique en série avec un éclateur à demi-sphères de laiton, commandé par une électrode d'amorçage centrale, système identique à celui du tube spectroscopique.

Le spectrographe utilisé est un Jobin-Yvon type Z3. La dispersion est de 1 Å/mm vers 2200 Å, mais n'est plus que de 7 Å/mm vers 3100 Å.

Le domaine spectral que j'ai exploré se situe principalement entre 4500 et 2300 Å. Dans ce cas, j'ai utilisé les films Gevaert Scopix B. Je disposais, pour l'étude photométrique des spectres d'absorption, d'un échelon à trois plages qui, placé devant la fente du spectrographe, permettait l'étalonnage du film.

B - APPAREIL POUR L'ETUDE DU SPECTRE D'ABSORPTION :

L'appareil de photolyse par éclairs présente des inconvénients d'encombrement pour l'observation de la variation du spectre d'absorption avec la température. C'est pourquoi, dans ce cas, les expériences ont été faites à l'Observatoire de Meudon. Les cuves d'absorption cylindriques en quartz, de longueur 15 cm et de diamètre 2 cm, sont munies de fenêtres planes soudées à chaque extrémité. Une monture en laiton permet de les placer dans un four qui peut donner une température maximum de 1000 °C. Pour l'observation, on dispose d'un spectrographe Hilger E1 à prisme de quartz. Une lampe à hydrogène sert de source de spectre continu.

C - PHOSPHOROSCOPE :

Pour l'étude de la phosphorescence des molécules je disposais, également à l'Observatoire de Meudon, d'un appareil construit par Lejay (2). C'est un oscillateur haute fréquence qui donne 50 impulsions rectangulaires par seconde, de durée 10 à 15 µs. Un disque à fentes entraîné par un moteur synchrone tournant à 50 tours par seconde permet de photographier soit la décharge soit la phosphorescence. Le spectre obtenu est photographié dans le visible à l'aide d'un petit spectrographe à deux prismes de flint ouvert à f/2 et dans l'ultraviolet à l'aide d'un spectrographe Hilger E1.

D - GENERATEUR MICROONDE RAYTHEON :

Pour obtenir le spectre d'émission du radical CS, on a utilisé un petit tube à décharge contenant du soufre et des impuretés carbonées. La décharge haute fréquence échauffe le soufre et sa vapeur se combine aux impuretés carbonées ; on obtient ainsi aisément des bandes très intenses du système principal du radical CS.

SPECTRES CONTINUS ET PHOTODISSOCIATION DES MOLECULES TRIATOMIQUES.

I. - NOTIONS THEORIQUES DE LA DISSOCIATION MOLECULAIRE.

Considérons une molécule triatomique XYZ. Il est généralement difficile de représenter ou de se faire une image de la surface d'énergie potentielle d'une telle molécule ; c'est une surface qui s'inscrit dans un espace à quatre dimensions. Il est, néanmoins, un cas simple de représentation dans notre espace à trois dimensions et c'est le cas de la surface de potentiel d'une molécule triatomique XY_2 linéaire symétrique, si on néglige la vibration de déformation. Son énergie potentielle est fonction des deux distances XY, r_1 et r_2 et peut être représentée par une surface dans l'espace à trois dimensions ; on peut en obtenir une projection dans le plan en traçant des courbes de niveau équipotentielles, comme le montre la figure 8 pour la molécule CO_2 dans son état fondamental.

On peut remarquer, pour les petites valeurs de r_1 et r_2 autour de la valeur commune d'équilibre r_e, l'existence d'un "puits" de potentiel" profond qui serait un paraboloïde pour des vibrations harmoniques de la molécule, de la même manière que, pour un oscillateur harmonique diatomique, la courbe de potentiel est parabolique.

Si on augmente la distance r_1, pour une même distance r_2, ou inversement, la surface de potentiel s'évase en formant une vallée. Quand r_1 et r_2 augmentent simultanément, l'énergie potentielle augmente et tend vers une valeur limite qui, comme dans le cas des molécules diatomiques, est l'énergie de dissociation totale de la molécule.

Par contre, si l'on coupe la surface par un plan parallèle à l'un des axes, Or_2 par exemple, et perpendiculaire à l'autre axe Or_1, pour de grandes valeurs de r_1, on obtient dans ce plan la courbe de potentiel de la molécule diatomique CO. La molécule triatomique se dissocie en une molécule et un atome. Si on assimile le radical diatomique à un atome, on est ramené au problème de la dissociation d'une molécule diatomique.

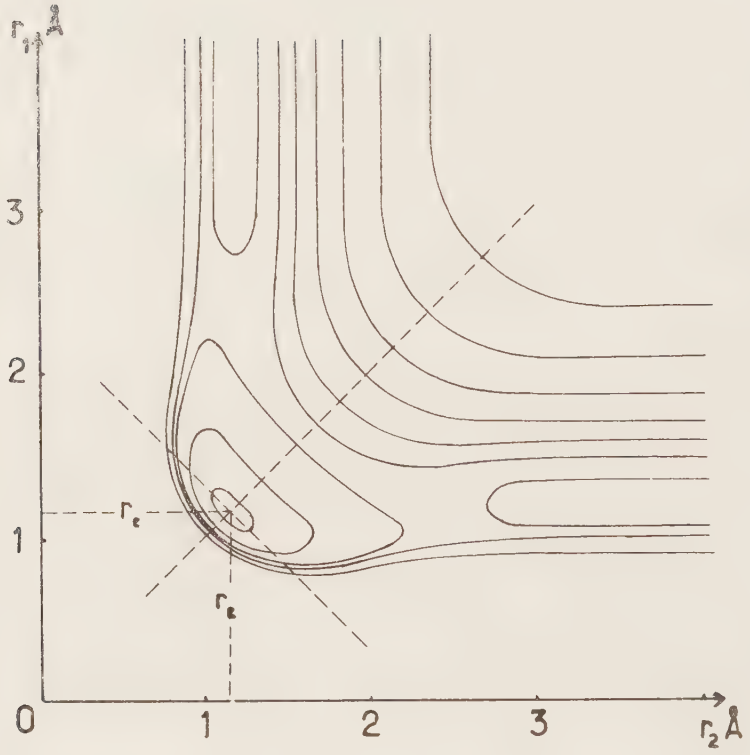


FIGURE 8.

Courbes de niveau équipotentielles de la surface de potentiel de la molécule CO_2 dans son état fondamental.

(Suivant le livre de G. Herzberg "Infrared and Raman Spectra").

Nous allons voir que, dans les expériences qui ont été réalisées, l'énergie mise en jeu était telle que l'on obtenait en général la dissociation en radical diatomique et un atome. Nous pouvons donc, pour simplifier, nous ramener à l'étude de la dissociation de molécules diatomiques.

On sait que, dans ce cas, il existe une relation entre la position relative des courbes de potentiel et la position relative des domaines spectraux d'émission et d'absorption.

On distingue généralement deux cas, suivant que la dissociation de la molécule AB au niveau inférieur donne les mêmes atomes (figure 9) ou des atomes différents (figure 10) de ceux formés par dissociation de la molécule au niveau supérieur. Si nous considérons l'absorption à partir du niveau fondamental $v'' = 0$, nous constatons que les bandes discrètes sont suivies d'un spectre continu, du côté des courbes longueurs d'onde. L'absorption dans ce domaine conduit à la dissociation de la molécule excitée AB^*. Par exemple, dans le cas de la figure 9, on obtient deux atomes normaux A et B. Expérimentalement, on observe une limite L vers les grandes longueurs d'onde de l'absorption continue ; cette limite donne directement l'énergie de dissociation D_o. Dans le cas de la figure 10, la molécule excitée AB^* peut se décomposer en un atome normal A et un atome excité B^*. Pour obtenir l'énergie de dissociation D_o de la molécule à l'état fondamental, il faut soustraire l'énergie d'excitation E d'un des atomes produits de l'énergie correspondant à la limite observée L de l'absorption continue.

En pratique, il est peu de cas où l'on a pu observer à la fois la progression $v'' = O$ et le continu associé. La température du gaz absorbant est, souvent, suffisamment élevée pour que la population des niveaux $v'' > O$ ne soit pas négligeable ; dans ces conditions, la limite L observée correspond à une énergie inférieure à l'énergie de dissociation. Cette difficulté est particulièrement importante lorsque les courbes de potentiel sont fortement décalées ($r'_e \gg r''_e$). Il peut alors arriver que les bandes discrètes soient très faibles ou inexistantes et que seule l'absorption continue soit présente.

Dans les deux cas simples que nous venons de voir, le continu d'émission qui correspond à la recombinaison des deux atomes, excités ou non, aura même limite vers les courtes longueurs d'onde que le continu d'absorption vers les grandes longueurs d'onde ; ceci si l'on suppose, évidemment, que l'absorption n'a lieu qu'à partir du niveau $v'' = O$ de l'état fondamental.

Il est un autre cas moins simple qui est illustré par la figure 11. La courbe de potentiel de l'état excité est soit une courbe de répulsion, soit une courbe du type Van der Waals à minimum peu accentué. La partie de la courbe de potentiel supérieure qui se trouve au-dessus du minimum de la courbe de potentiel inférieure est presque

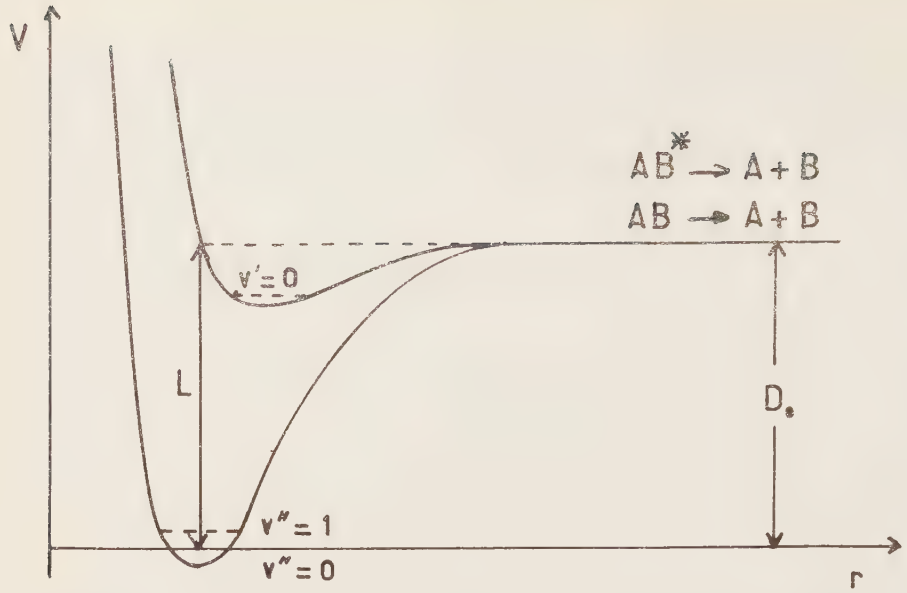


FIGURE 9. Courbes de potentiel d'une molécule diatomique. La dissociation à l'état fondamental ou à l'état excité donne deux atomes normaux.

L : Limite observée de l'absorption continue

D_o : Energie de dissociation de la molécule.

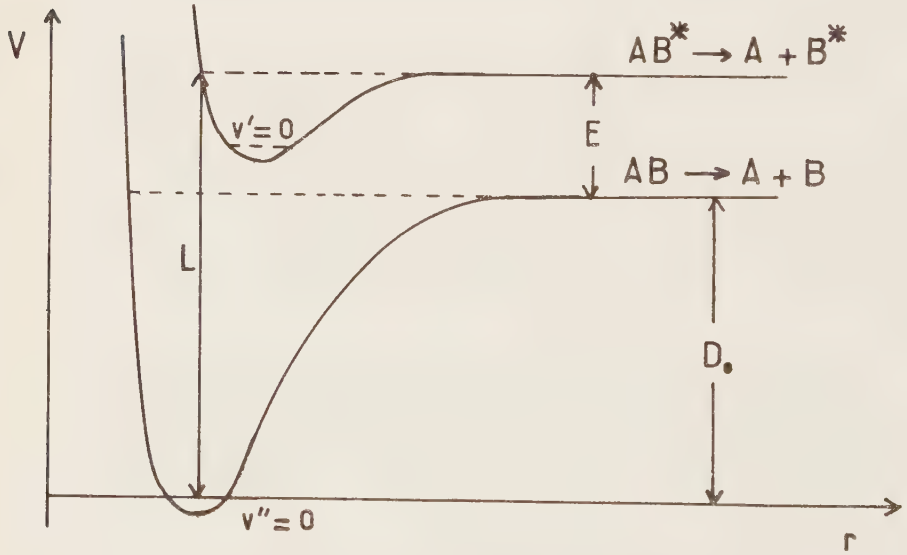


FIGURE 10. Courbes de potentiel d'une molécule diatomique. La dissociation à l'état excité donne un atome normal et un atome excité.

L : Limite observée de l'absorption continue

D_o: Energie de dissociation de la molécule

E : Energie d'excitation de l'atome B.

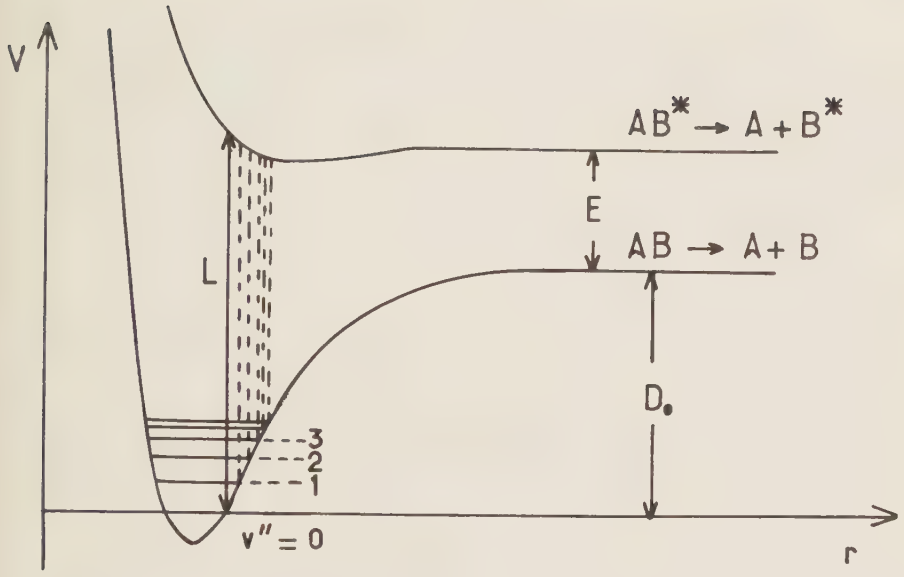


FIGURE 11. Courbes de potentiel d'une molécule diatomique.
Courbe du type "Van der Waals" pour l'état excité.

L : Limite observée de l'absorption continue.

D_o : Energie de dissociation de la molécule

E : Energie d'excitation de l'atome B.

plate. Si l'absorption n'a lieu qu'à partir du niveau de vibration fondamental, le spectre continu obtenu est de faible étendue. Pour des températures suffisamment élevées, on pourra observer des fluctuations d'intensité dans le spectre continu, étant donné les absorptions dues aux différents niveaux de vibration de l'état fondamental.

Il faut noter que dans le cas des molécules polyatomiques, en raison de la multiplicité des niveaux de vibration et des valeurs faibles des fréquences de vibration, ces fluctuations peuvent être trop nombreuses et trop serrées pour être observables ; le spectre apparaît alors pratiquement continu.

Dans le cas de la figure 11, la limite du continu correspond soit à la somme de l'énergie de dissociation de l'état inférieur et de l'énergie d'excitation atomique soit seulement à l'énergie de dissociation.

Lorsqu'il y a recombinaison atomique, l'émission peut être observée si la concentration en atomes est suffisamment élevée. En général, la partie de la courbe supérieure la plus peuplée est la partie la plus basse, qui est presque horizontale ; les espacements des niveaux de vibration de l'état inférieur se traduisent par des fluctuations d'intensité.

Il est bien évident que nos connaissances sur l'émission et l'absorption continue des molécules polyatomiques sont bien moins avancées que pour les molécules diatomiques ; en effet, l'interprétation des spectres est beaucoup plus difficile et plus incertaine, étant donné le nombre de fréquences de vibration et le nombre d'états excités possibles.

II. - RESULTATS EXPERIMENTAUX

L'étude de l'anhydride sulfureux et du sulfure de carbone a comporté trois parties :

1) Etude du spectre de phosphorescence excité par des impulsions de courte durée.

2) Etude du spectre d'absorption en phase gazeuse, et de sa variation en fonction de la température.

3) Etude spectroscopique des produits de dissociation formés par photolyse par éclairs.

Dans cette dernière partie, j'ai surtout étudié la photolyse du sulfure de carbone étant donné le travail important de Norrish et Oldershaw (3) sur l'anhydride sulfureux.

A - ANHYDRIDE SULFUREUX.

L'anhydride sulfureux est une molécule triangulaire symétrique dont la structure a été déterminée par les spectres infrarouge et Raman. Son spectre d'absorption comporte deux systèmes ; le principal est situé dans la région 4000 à 2600 Å, le deuxième entre 2350 et 2170 Å. Les bandes d'émission se trouvent dans le proche ultraviolet.

Gaydon (4) a étudié le spectre de phosphorescence de l'anhydride sulfureux formé de bandes discrètes accompagnées, dans certaines décharges de faible intensité, d'un spectre d'émission continu qui s'étend du bleu à l'ultraviolet.

Au cours du stage que j'ai effectué au Laboratoire de Chimie Physique du Professeur R. G. W. NORRISH à Cambridge, j'ai collaboré à l'étude de la photolyse par éclairs de SO_2 (3) ; les résultats obtenus seront rappelés brièvement plus loin.

En collaboration avec L. HERMAN et H. GRENAT (5), j'ai étudié la phosphorescence de SO_2 et la variation de son spectre d'absorption avec la température.

1) Conditions expérimentales.

L'appareil utilisé était le phosphoroscope à impulsions (2) que j'ai décrit précédemment.

Le gaz, qui provenait d'un siphon de chez PROLABO muni d'un manomètre à double détente, était détendu dans un petit tube à décharge puis condensé dans un piège à air liquide. Les produits de décomposition constitués par de l'oxygène ou des impuretés étaient fréquemment évacués par pompage.

La pression de l'anhydride sulfureux était de l'ordre du dixième de millimètre de mercure. L'intervalle de pression utile était fort limité en raison de la nature de l'excitation. En effet, si la pression était trop faible, l'émission des impuretés devenait gênante, particulièrement celle de CO. Si la pression était trop forte, la tension extérieure était élevée à la surface du tube à décharge et provoquait des effluves ; l'émission de l'air ambiant venait se superposer à l'émission de SO_2.

2) Phosphorescence de SO_2.

Une photographie du spectre d'émission est donnée dans la figure 12. La partie A a été émise pendant la décharge et la partie B environ 10^{-4}s après la fin de la décharge. Une très grande différence apparaît. En A, on a surtout émission de bandes discrètes qui, pour la plupart, disparaissent avec le courant électrique. Il reste, alors, une postluminescence contenant un fond continu qui s'étend du vert jusque 2300 Å environ. Les limites du spectre sont mal définies. A ce continu se superpose un spectre d'émission de SO de faible intensité.

La durée de cette phosphorescence est difficile à déterminer avec notre appareillage. Au bout de 0,02 s elle est encore très intense. Par conséquent, on a superposition des émissions de phosphorescence excitées par plusieurs impulsions successives.

Le système de bandes d'émission observées par GAYDON (4) sous plus forte pression est pratiquement absent dans nos spectres.

La répartition spectrale d'intensité a été mesurée par photométrie photographique par comparaison, soit à l'émission continue moléculaire de H_2, soit à l'émission d'un étalon secondaire constitué par une lampe à filament de tungstène. Le résultat obtenu est donné dans la figure 13. Nous avons négligé l'émission des bandes de SO. On voit que l'intensité I varie lentement avec la longueur d'onde dans le visible. Un maximum apparaît à 2750 Å environ. L'intensité décroît ensuite rapidement vers les courtes longueurs d'onde et la limite ultraviolette est assez bien définie. On peut aisément extrapoler la courbe d'intensité jusqu'à I = O. On obtient, pour l'énergie limite, la valeur approchée E = 5,5 eV $\pm$ O,I eV. La limite vers les grandes longueurs d'onde est mal définie. Un maximum de faible amplitude se trouve vers 4400 Å.

3) Absorption de SO_2.

a - Région 2400-4000 Å :

Nous avons mesuré l'absorption intégrée dans ce domaine spectral. La figure 14 montre deux enregistrements microphotométriques des deux spectres obtenus dans cette région à deux températures différentes. L'enregistrement I a été obtenu à la température de 300° K, et l'enregistrement II à la température de 700°K. La comparaison qualitative de ces deux enregistrements pourrait facilement faire croire que l'intensité d'absorption des bandes discrètes a diminué notablement à température élevée, ou bien que l'absorption discrète a été remplacée par une absorption continue. En réalité, il n'en est rien.

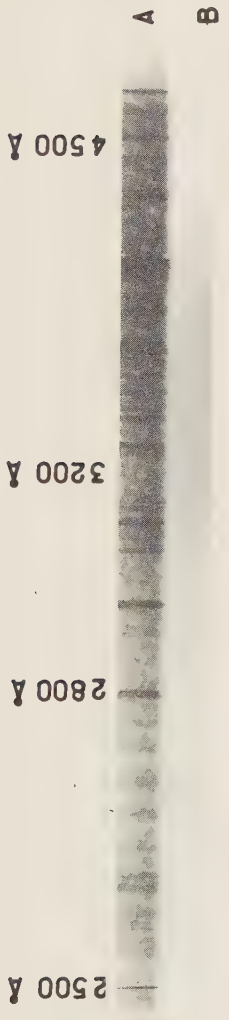


FIGURE 12. Photographie du spectre d'émission de l'anhydride sulfureux.

A. Pendant la décharge.
B. Après la décharge.

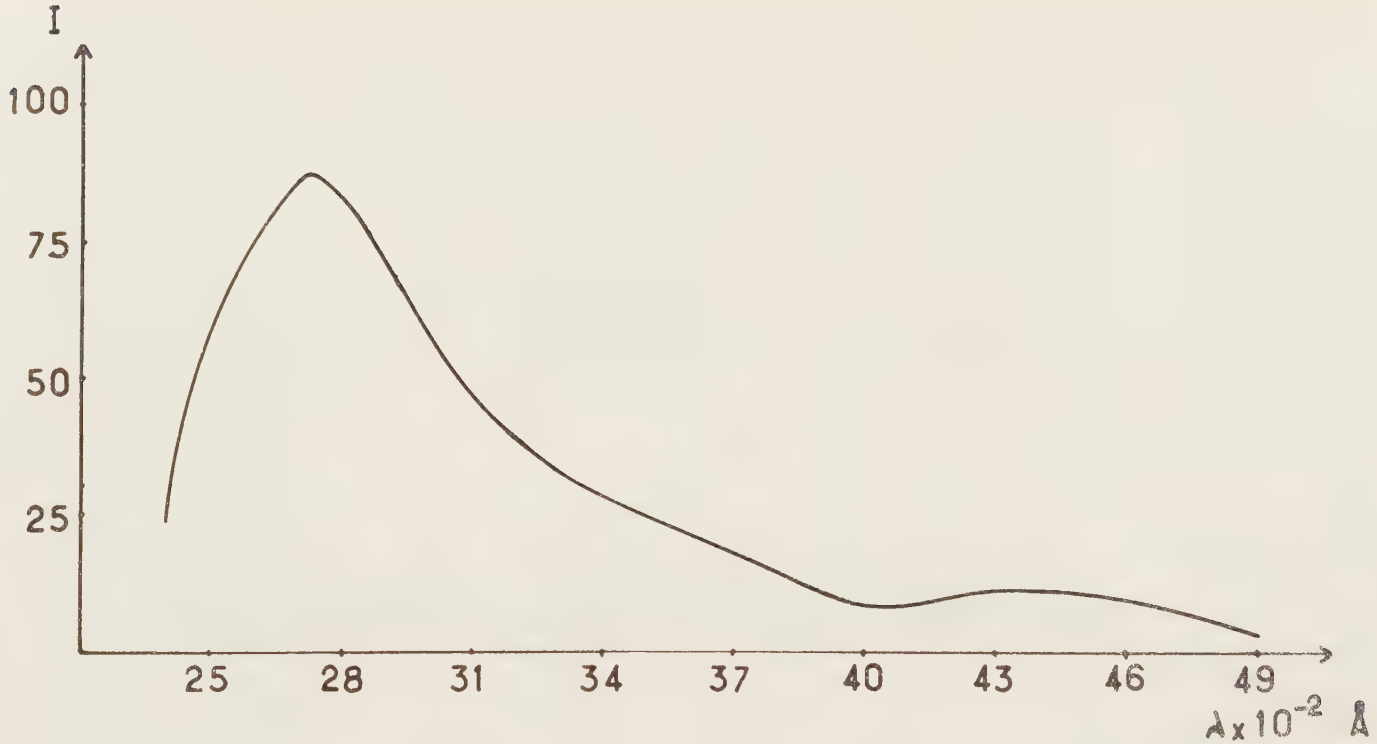


FIGURE 13. Répartition d'intensité du spectre continu de phosphorescence de l'anhydride sulfureux.

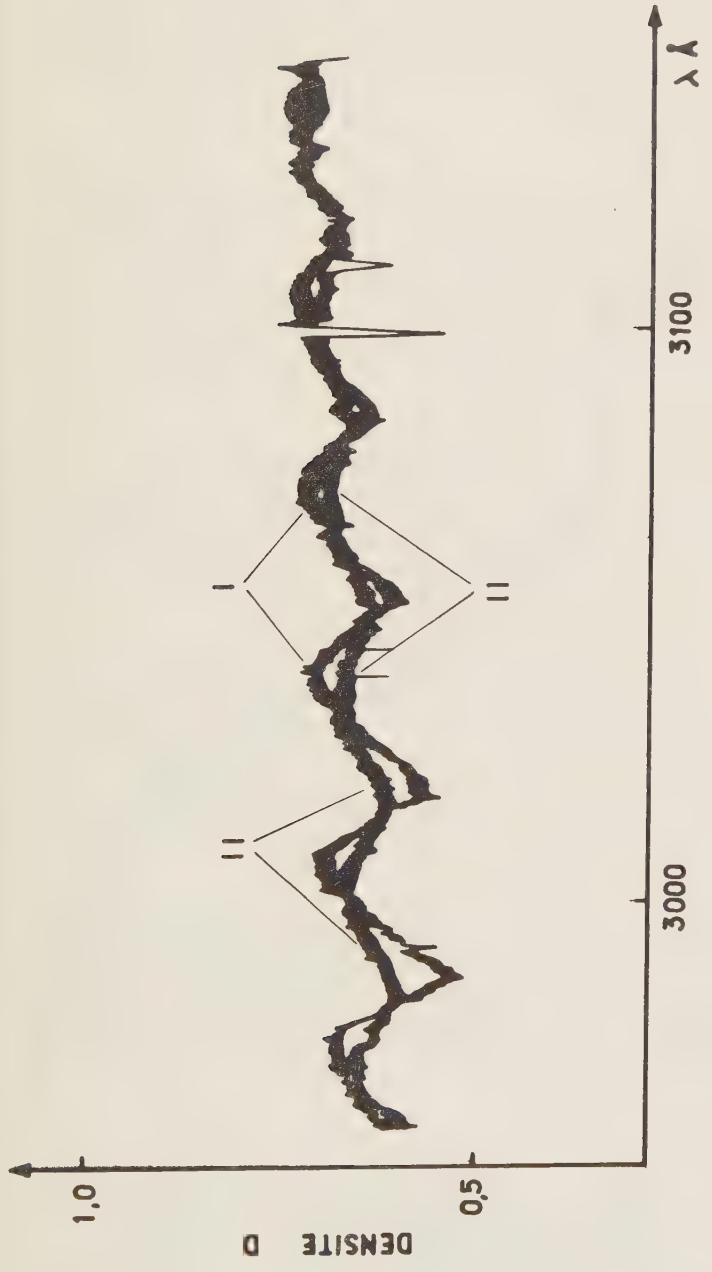


FIGURE 14. Enregistrements microphotométriques des bandes d'absorption de SO_2 entre 2950 Å et 3150 Å, pris à deux températures différentes

I : Température de 300°K II : Température de 700°K.

Les mesures quantitatives montrent que, lorsque l'intervalle spectral est suffisamment étendu, l'énergie globale transmise est indépendante de la température, du moins entre 300 et 700°K. Plusieurs mesures de l'absorption intégrée ont fourni les mêmes valeurs à moins de 5 % près, ce qui est de l'ordre de la précision des mesures photométriques.

b - Région 2000 - 2600 Å :

La figure 15 montre deux enregistrements microphotométriques obtenus dans cette région, à des températures différentes. L'épaisseur de la couche absorbante est ici la même que pour la région précédente. L'enregistrement II est situé au-dessus de l'enregistrement I dans sa totalité alors que, dans le cas précédent, certaines parties des bandes d'absorption s'enchevêtraient pour les deux températures. Ce fait, à lui seul, indique déjà qu'il y a inégalité entre les deux absorptions.

Pour séparer le spectre qui est prépondérant à basse température de celui qui apparaît en supplément lorsque la température augmente, nous avons admis que la transmission globale du premier spectre de bandes n'est pas modifiée à haute température. Nous avons ainsi supposé que la densité optique observée était la somme des densités optiques de chaque système.

On a déjà montré que l'absorption supplémentaire apparaissant à température élevée était due à un spectre continu. Pour mesurer son coefficient d'absorption, nous avons simplement soustrait de la densité mesurée à haute température celle obtenue à basse température. La figure 16 montre la variation de l'absorption continue avec la longueur d'onde. On voit que cette absorption décroît très vite dans cette région comprise entre 2100 et 2450 Å.

Connaissant l'épaisseur de la couche absorbante et la densité optique mesurée (différence entre les densités optiques du gaz chaud et froid), on obtient aisément le coefficient d'absorption moléculaire. Sa valeur est $6,9 \times 10^{-19}$ cm^2 dans la région de 2100 Å. A partir de cette valeur, on trouve le coefficient d'absorption pour les autres longueurs d'onde comprises entre 2000 et 2400 Å, à l'aide du graphique de la figure 16.

4) Discussion :

Le fait que l'absorption intégrée reste constante, dans la région spectrale comprise entre 2400 et 4000 Å, est évidemment un phénomène auquel on s'attend lorsque la prédissociation est négligeable. Il est tout à fait semblable à l'absorption totale équivalente des raies spectrales. Dans le cas de raies formant une bande, on doit également s'attendre à ce que l'énergie totale absorbée, ou transmise, soit indépendante de la température.

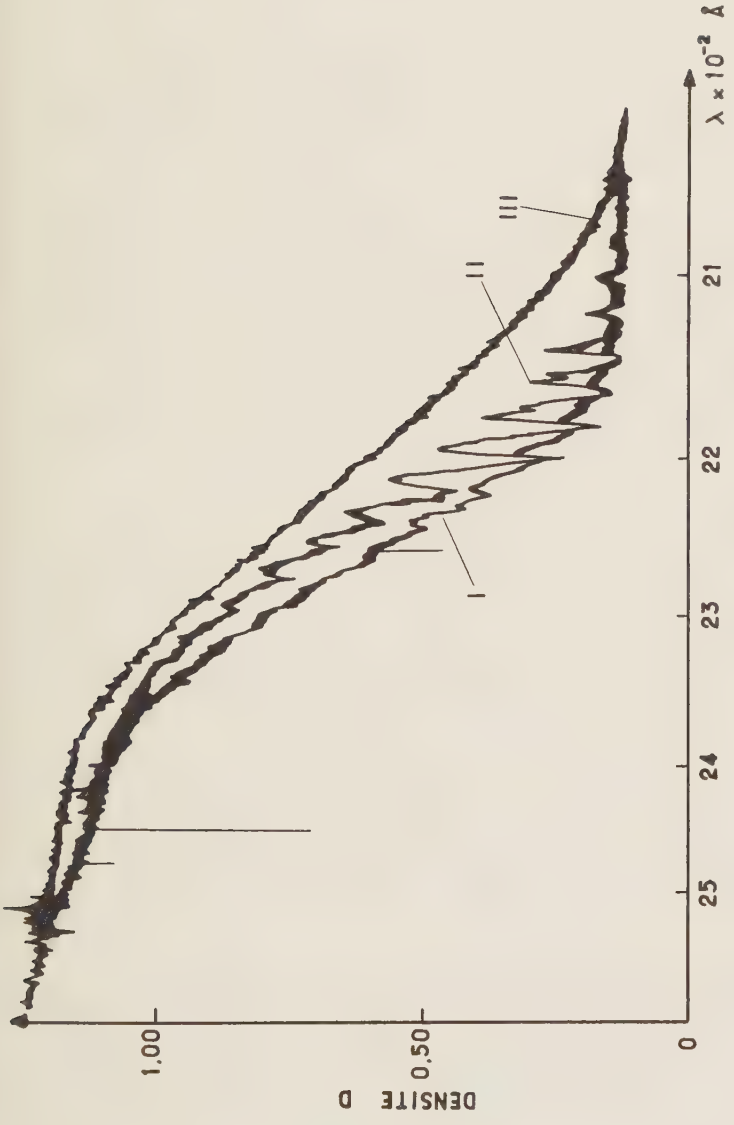


FIGURE 15. Enregistrements microphotométriques des bandes d'absorption de SO_2 entre 2000 et 2600 Å, pris à deux températures différentes.

I. Température de 300°K
II. Température de 750°K
III. Spectre continu non absorbé.

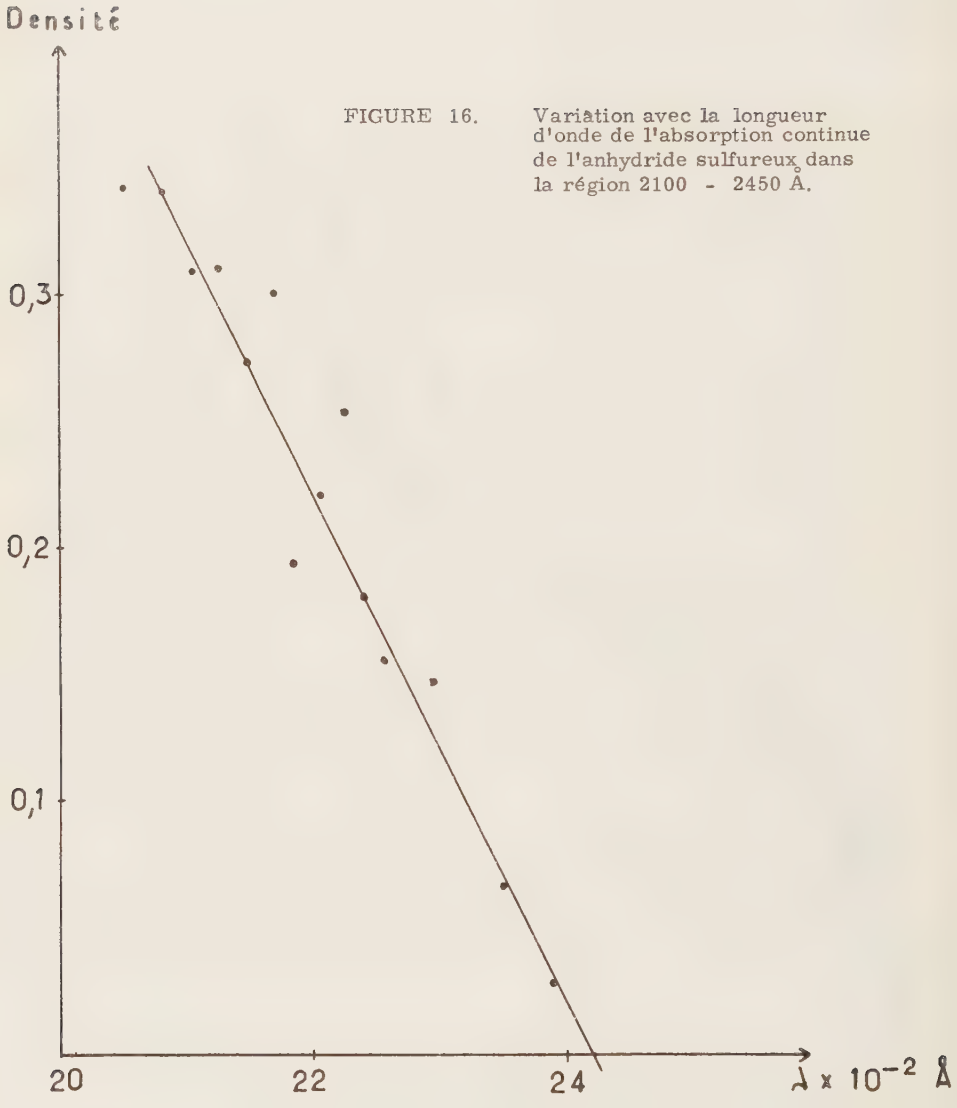


FIGURE 16. Variation avec la longueur d'onde de l'absorption continue de l'anhydride sulfureux dans la région 2100 - 2450 Å.

En particulier, il serait étonnant qu'une molécule aussi stable que SO_2, qu'elle soit diatomique ou polyatomique, se transforme de façon appréciable sous l'effet d'une élévation de température aussi faible. Les modifications dans la distribution des intensités des différentes bandes d'un système, lorsque la température varie, doivent être attribuées à la variation de la répartition de l'intensité des différentes raies de rotation dans les branches individuelles. Mais, cet effet ne peut changer de façon appréciable l'absorption globale.

La diminution de l'absorption des bandes discrètes dans la région spectrale 2000 - 2400 Å, si elle était réelle, pourrait provenir soit de la transformation de SO_2 normal en SO_2 métastable, soit de la décomposition de SO_2 sous l'effet du rayonnement continu du tube à hydrogène. Cette dernière hypothèse ne s'applique probablement pas à nos expériences. En effet, si SO_2 était partiellement décomposé, l'intensité intégrée entre 2600 Å et 4000 Å serait également plus petite. Or les observations ne confirment pas ce point. D'autre part, la décomposition de SO_2 en SO et O devrait faire apparaître le spectre d'absorption de SO ; Kornfeld et Mc Caig (6) l'avaient cherché sans succès, dans les mêmes conditions expérimentales que ci-dessus. Il est possible que SO, réagissant avec les atomes d'oxygène, reforme SO_2, ce qui conduirait également à un taux global de décomposition très faible.

Rappelons encore les intéressantes observations de Wieland (7) sur le spectre d'absorption de SO_2 dans l'ultraviolet de Schumann, entre 1600 Å et 2500 Å, pour des températures allant de 300°K à 750 K°. A 650°K, il observe une importante modification du spectre d'absorption. En effet, entre 1650 Å et 1850 Å, des bandes d'absorption de S_2 apparaissent, dues manifestement à la décomposition partielle de SO_2. En même temps, il trouve une diminution notable de l'intensité d'absorption de SO_2. Notons toutefois que l'on ne dispose pas de mesures photométriques dans cette région spectrale et que la disparition partielle de l'absorption peut, en réalité, être due simplement à un étalement des branches sous l'effet de l'élévation de la température, ou à la superposition des bandes voisines, comme dans le cas de la figure 14. Dans ces conditions, l'absorption discrète se transformerait en une absorption ayant seulement l'apparence d'une absorption continue.

Le continu observé pourrait encore être attribué à SO_3, qui a deux régions d'absorption bien connues : l'une au-dessous de 3300 Å et l'autre au-dessous de 2300 Å. Mais SO_3 ne peut être formé qu'aux dépens de SO_2 ; or la concentration de ce dernier varie peu avec la température, comme nous l'avons vu plus haut.

a - Processus d'émission et d'absorption :

Il est intéressant de comparer la courbe d'émission et celle d'absorption. Cela est fait sur la figure 17 avec les données des figures 13 et 16. Les deux courbes semblent reliées entre elles ; la limite vers les courtes longueurs d'onde de l'émission continue semble être voisine de la limite du côté des grandes longueurs d'onde de l'absorption. Cette situation est bien connue dans le cas de molécules diatomiques. La position relative des spectres est bien celle à laquelle on s'attendrait pour une transition entre un niveau supérieur peu stable et un niveau inférieur stable. C'est le cas des bandes de Schumann-Runge de la molécule d'oxygène, où l'on a une transition entre le niveau fondamental et le niveau supérieur à plus faible énergie de dissociation. Dans ce cas, également, le spectre d'émission est situé du côté des grandes longueurs d'onde et le spectre d'absorption du côté des courtes longueurs d'onde. La seule différence est qu'ici, l'émission est composée de bandes discrètes, en raison de la plus grande stabilité de l'état initial. Comme dans le cas des bandes de Schumann-Runge, il semble naturel de supposer que l'absorption du rayonnement ultra-violet, de longueur d'onde inférieure à la limite de dissociation, conduit à la photodécomposition de SO_2 en SO et O.

1) $SO_2 + h\nu \longrightarrow SO + O \qquad h\nu > 5,5$ eV

De même, l'émission du spectre continu devrait être attribuée à la recombinaison par chocs triples (ou doubles) :

2) $SO + O + M \longrightarrow SO_2 + M + h\nu \qquad h\nu \leqslant 5,5$ eV

La photodissociation (I) ne peut avoir lieu que si l'énergie fournie est supérieure à l'énergie nécessaire pour séparer, dans la molécule triatomique, les particules SO et O, sans énergie cinétique. L'excès d'énergie, lorsqu'il est fourni, se manifeste sous la forme d'énergie de translation. La recombinaison (2) ne peut fournir au maximum que l'énergie libérée dans la réunion de SO et O. L'énergie émise peut être inférieure à celle-ci, la différence étant emmagasinée sous forme d'énergie moléculaire interne. En résumé, du moins en première approximation, le spectre se partage naturellement en deux régions ; dans l'une se manifeste l'émission et dans l'autre, l'absorption. Cet état de choses se trouve très bien illustré dans la figure 17.

b - Effet de la température :

Nous avons vu que l'hypothèse d'une transformation moléculaire de SO_2, sous l'effet d'une élévation de la température, est difficile à admettre. Par contre, il semble plus raisonnable d'attribuer l'augmentation de l'absorption observée, uniquement au déplacement du spectre d'absorption continu, sous l'effet de l'élévation de la tem-

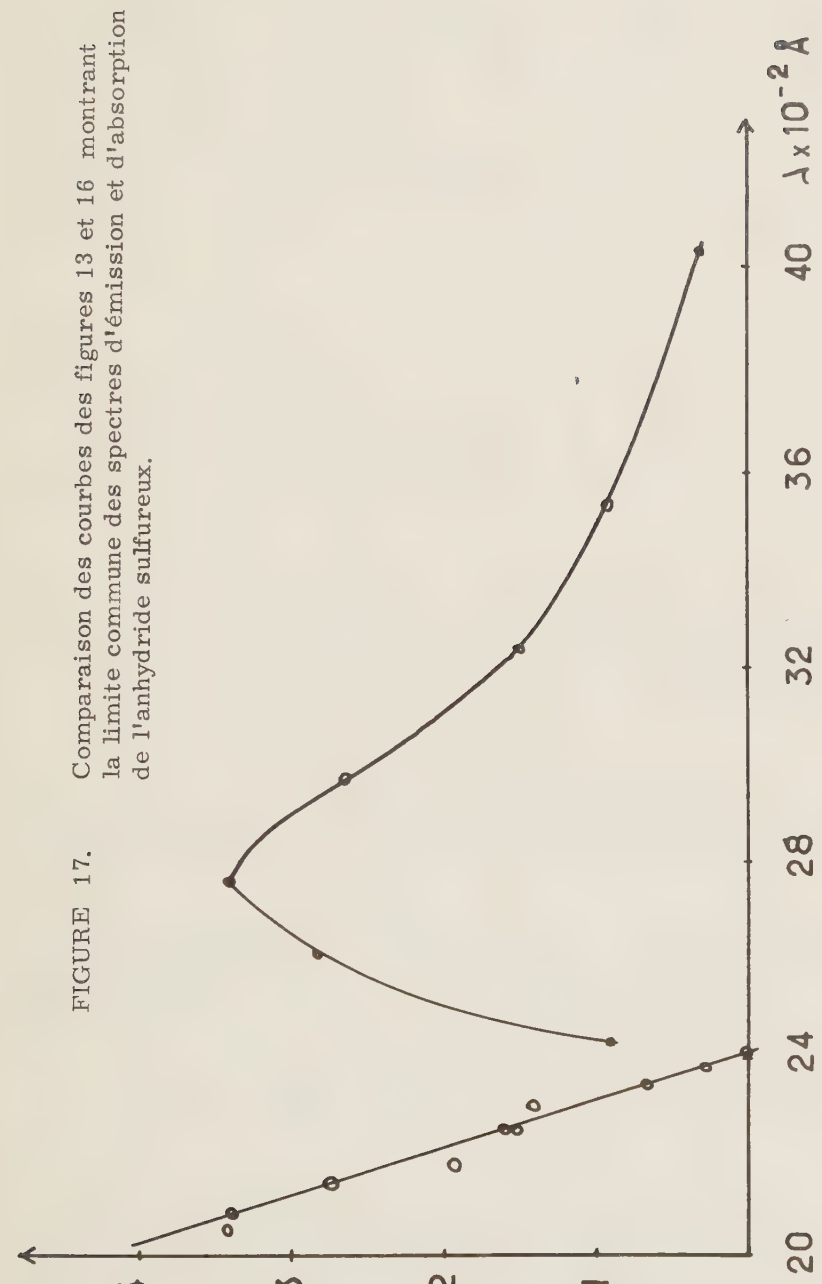


FIGURE 17. Comparaison des courbes des figures 13 et 16 montrant la limite commune des spectres d'émission et d'absorption de l'anhydride sulfureux.

des molécules normales de SO_2, sans que l'absorption globale soit changée, comme dans le cas de molécules diatomiques (fig. 9). Il ne semble pas facile de calculer les coefficients d'absorption continus d'une molécule polyatomique. Toutefois, nous pouvons avoir une bonne illustration de ce qui se passe pour cette molécule en considérant les données théoriques connues pour la molécule H_2.

On sait que cette molécule possède une transition donnant lieu à l'émission d'un spectre continu très étendu, celui-là même qui a été utilisé ici pour étudier l'absorption ultraviolette. Il s'agit de la transition :

$$H_2 \ (^3\Sigma g) \rightarrow \ H_2 \ (^3\Sigma_u)$$

dont le niveau initial supérieur est stable et le niveau inférieur instable. L'intensité relative de ce spectre a été calculée par Coolidge et ses collaborateurs (10, 11). Pour chaque niveau de vibration de l'état initial, on obtient une distribution d'intensité différente. La variation de l'intensité est :

$$dI \ / \ d\lambda = B. \ \nu^6 . \ \psi'^2$$

dans l'approximation de Condon. Dans cette expression B est une constante, ν la fréquence émise, ψ' la fonction d'onde de l'état stable. La distribution d'intensité est dominée par le terme en ν^6, surtout pour les premiers niveaux de vibration de l'état stable. Ce terme est responsable de la décroissance rapide de l'intensité vers les grandes longueurs d'onde. Dans la région où ψ' passe par un maximum, la courbe d'intensité possède également un maximum ; des maxima secondaires apparaissent vers les grandes longueurs d'onde : ils sont associés aux oscillations d'amplitude de la fonction d'onde.

Dans l'ensemble, les courbes calculées d'intensité de l'émission continue de H_2 pour les premiers niveaux de vibration de l'état initial possèdent une allure semblable à celle de la courbe de la figure 13. Les deux principales caractéristiques communes sont : un maximum vers les courtes longueurs d'onde et une décroissance lente vers les grandes longueurs d'onde. Le maximum secondaire situé vers 4400 Å dans la figure 13 pourrait être dû aux oscillations de la fonction d'onde du niveau stable.

L'augmentation de la température de la molécule au niveau initial aura pour effet d'accroître la population relative des niveaux $v' > 0$. L'intervention dans l'émission du niveau $v' = 1$, par exemple, aura pour conséquence d'étaler le spectre vers les courtes et les grandes longueurs d'onde. La grandeur de cet étalement peut être facilement déduite des données de Coolidge et ses collaborateurs (10, 11). Nous trouvons ainsi, pour une température de 900°K, un

accroissement de l'intensité relative vers 2000 Å d'un facteur de 4 et une diminution par un facteur de 0,7 vers 3000 Å.

S'il semble certain que l'émission continue est liée à une réaction de recombinaison des atomes et molécules, il reste le choix entre la recombinaison de S et O ou de SO et O. Des arguments peuvent être invoqués contre la première possibilité. En particulier, la limite vers les courtes longueurs d'onde, fournit une valeur trop élevée pour l'énergie de dissociation de SO. En effet, l'extrapolation vers zéro de l'intensité donne une valeur de 5,5 eV. Cette valeur est un peu plus grande que celle indiquée par NORRISH et OLDERSHAW (3) (D_o = 5,357 eV) pour SO au niveau fondamental.

La valeur de 131 Kcal = 5,68 eV, correspondant à la dissociation de SO_2 en SO et O, conviendrait bien mieux. Nous devons en conclure que notre émission de phosphorescence continue pourrait être attribuée au processus de recombinaison :

$$SO\ (X^3\Sigma) + O\ (^3P) + M \longrightarrow SO_2 + M + h\nu$$

Les molécules SO_2 dossociées (au niveau inférieur et au niveau supérieur) donnent une molécule normale SO ($X^3\Sigma$) et un atome normal O (^3P). Le spectre d'émission pourrait ainsi s'étendre sans limites vers les grandes longueurs d'onde ; mais nous avons vu que le terme en ν^6 est responsable de la rapide décroissance de l'intensité.

c - Conclusion :

Dans l'interprétation précédente, on a fait implicitement l'hypothèse que la molécule triatomique SO_2 peut être traitée comme une molécule diatomique à condition de pouvoir assimiler la molécule diatomique SO à un atome. En réalité, SO_2 possède non une courbe de potentiel, mais une surface de potentiel. Le minimum du puits de potentiel de SO_2 se trouve au-dessus du minimum de potentiel de l'une des molécules diatomiques SO ou O_2. Mais les conditions énergétiques invoquées ci-dessus pour interpréter les limites spectrales de l'émission continue n'en sont pas effectées.

D'ailleurs, quelle que soit l'interprétation proposée, il ne semble guère possible d'échapper à la conclusion que l'émission continue est liée essentiellement à une réaction de recombinaison atomique ou moléculaire.

Il serait intéressant d'étudier le rapport d'intensité des bandes d'émission de SO et du spectre continu d'émission en fonction de la pression pour vérifier le mécanisme proposé.

5) Photolyse par éclairs de SO_2.

NORRISH et OLDERSHAW (3) ont étudié la photolyse par éclairs des molécules SO_2 et SO_3. Ils ont utilisé un appareil du type classique tel que je l'ai décrit précédemment. L'énergie de l'éclair dans le tube photolytique était de 1600 joules et la durée de l'éclair de 40 µs à mi-hauteur environ.

Les résultats suivants ont été obtenus. Lorsqu'on photolyse de l'anhydride sulfureux pur sous une pression de 1 millimètre de mercure, on obtient, 20 µs après l'éclair photolytique, un spectre de bandes d'absorption dans la région spectrale située entre 2100 et 2400 Å. D'autre part, on observe un spectre continu très intense qui recouvre la région des plus courtes longueurs d'onde, s'étend vers les grandes longueurs d'onde pendant 35 µs, puis diminue progressivement tandis que réapparaît le spectre de bandes de l'anhydride sulfureux. Lorsqu'on ajoute de l'azote en excès, par exemple 3 millimètres pour 1 millimètre de mercure de SO_2, le spectre continu est beaucoup moins intense et on voit apparaître un grand nombre de bandes dont la structure de rotation est très développée. Si on augmente la quantité d'azote par rapport à la quantité de SO_2, le spectre continu s'affaiblit jusqu'à disparaître complètement tandis que quelques bandes sont encore faiblement visibles. La photolyse de l'anhydride sulfurique donne des résultats similaires.

L'apparence régulière des bandes inconnues indiquait qu'il s'agissait très probablement du spectre d'une molécule diatomique, en l'occurrence certainement le radical SO. Pourtant le calcul des nombres d'onde des têtes de bandes à partir des constantes de vibration mesurées par MARTIN (12) ne permettait pas de classer toutes les bandes observées. Par contre, certaines bandes du spectre d'émission obtenu par HENRI et WOLFF (13) se retrouvaient en absorption.

Pour arranger correctement toutes les bandes observées dans une table de DESLANDRES, NORRISH et OLDERSHAW ont dû changer la numérotation des niveaux de vibration de l'état fondamental donnée par les précédents auteurs ; ils ont trouvé qu'il fallait ajouter deux niveaux inférieurs au niveau $v'' = 0$, qui est donc le niveau $v'' = 2$. D'autre part, une analyse partielle de la structure de rotation a montré que la différence des constantes de rotation était en bon accord avec celle donnée par l'analyse de MARTIN. La nouvelle numérotation des niveaux inférieurs a permis de recalculer les constantes de vibration de l'état fondamental et l'énergie de dissociation du radical SO.

Il paraissait plus difficile de déterminer la provenance du spectre continu. NORRISH et OLDERSHAW ont envisagé et écarté la possibilité que ce continu d'absorption soit dû à SO ou à SO_3 et

ont favorisé l'interprétation de MYERSON, TAYLOR et HANST (14) quant à la formation d'un isomère instable de SO_2 à haute température. Nous avons vu, précédemment, comment L. HERMAN, H. GRENAT et moi-même avons repris cette question et la conclusion que nous en avons donnée.

B - SULFURE DE CARBONE

Les résultats exposés précédemment pour la molécule SO_2 montrent la relation qui existe entre la valeur de l'énergie de dissociation et les limites des spectres continus d'émission et d'absorption. En collaboration avec L. HERMAN et R. HERMAN (15), j'ai cherché s'il existait une telle relation pour les spectres de CS_2.

Le spectre de CS_2 a souvent été étudié en raison de la simplicité de sa structure moléculaire qui est linéaire et symétrique au niveau fondamental. On connaît son spectre d'absorption infrarouge et le spectre RAMAN. Dans l'ultraviolet plusieurs systèmes de bandes et de séries de Rydberg ont été observés. Ils apparaissent en absorption, tandis que le spectre d'émission est peu connu jusque là. Les fréquences de vibration fondamentales connues par l'étude des spectres infrarouge et Raman sont 397 cm^{-1} (010), 656 cm^{-1} (100) et 1523 cm^{-1} (001). Il est intéressant de noter la petite valeur de la fréquence la plus basse qui rend la population du niveau $v_2 = 1$ très sensible à l'effet thermique. Suivant HERZBERG (16), dès la température ambiante, une fraction notable des molécules se trouve déjà à ce niveau $v_2 = 1$. Nous verrons plus loin que cet effet se retrouve dans le cas de l'absorption dans l'ultraviolet proche.

1) Conditions expérimentales :

Pour étudier l'effet thermique, nous avons utilisé une cuve en silice fondue remplie de vapeur de CS_2 sous des pressions variant entre 1 et 70 mm Hg. Le sulfure de carbone, produit R. P. pour analyse de chez Prolabo a été distillé sous vide à plusieurs reprises avant l'utilisation. Après remplissage, la cuve était placée dans le four, dont la température était mesurée à l'aide d'un couple thermo-électrique.

Pour étudier le spectre de phosphorescence, on a utilisé une cuve en verre munie d'une fenêtre en quartz et d'un piège à chaque extrémité. L'un des pièges était rempli de sulfure de carbone pur. En règlant convenablement la température de chaque piège, on arrivait à établir un courant de vapeur traversant rapidement la cuve et qui, sur son passage était excité par les impulsions brèves du phosphoroscope.

2) Phosphorescence de CS_2.

L'intensité de l'émission est très sensible à la pression de sa vapeur. Sous basse pression, l'intensité est faible et masquée par les bandes de CO. Sous forte pression de CS_2, elle est très intense. Mais, lorsque la pression est supérieure à 10 mm Hg, la décharge ne peut plus passer et la postluminescence s'éteint. On est ainsi limité à un domaine étroit de pression, assez malaisé à maintenir avec notre dispositif à circulation de vapeur.

Le spectre d'émission obtenu paraît continu, du moins avec la dispersion que nous avons utilisée. La distribution d'intensité est illustrée sur la figure 18. L'allure générale est semblable à celle de l'émission de SO_2 : on a un maximum bien marqué, puis une décroissance lente vers les grandes longueurs d'onde. La limite du côté des courtes longueurs d'onde semble être voisine de la limite du côté des grandes longueurs d'onde des bandes d'absorption, comme nous allons le voir.

3) Absorption du sulfure de carbone :

Le spectre d'absorption de CS_2 dans l'ultraviolet proche, pris à des températures croissantes, montre un comportement caractéristique. A température ambiante, les bandes de CS_2 sont seules visibles, mais lorsque la température augmente les bandes de soufre S_2 apparaissent. L'origine de ces bandes n'est pas très claire. Il ne semble pas que le soufre puisse être dû à la décomposition du sulfure de carbone, du moins à des températures aussi basses que 100°C. Il semble plus probable que des traces de soufre se retrouvent dans CS_2 comme impureté. L'intensité des bandes d'absorption du soufre augmente lentement jusqu'à 600°C environ. Lorsque la température dépasse 600° C, la vapeur de soufre attaque la silice de la cuve d'absorption. Les bandes de soufre sont alors, remplacées par celles de SiS, visibles au-dessous de 2300 Å, même à température ambiante.

Au-dessous de 400°C, les systèmes de bandes de S_2 et CS_2 n'empiètent pas l'un sur l'autre sensiblement. Les bandes violettes de CS_2 ne s'étendent pas lorsque la température augmente alors que les bandes situées vers les grandes longueurs d'onde s'étendent notablement vers le rouge lorsque la température s'élève de 200°C à 600°C. Ceci est bien visible sur les enregistrements de la figure 19. La dispersion étant faible et la structure de vibration complexe, nous n'avons pas tenté de faire des mesures photométriques. Mais nous avons suivi le déplacement avec la température d'un point M de densité apparente constante. Nous avons tracé sur la figure 20 la courbe donnant les nombres d'onde du point M de la figure 19 en

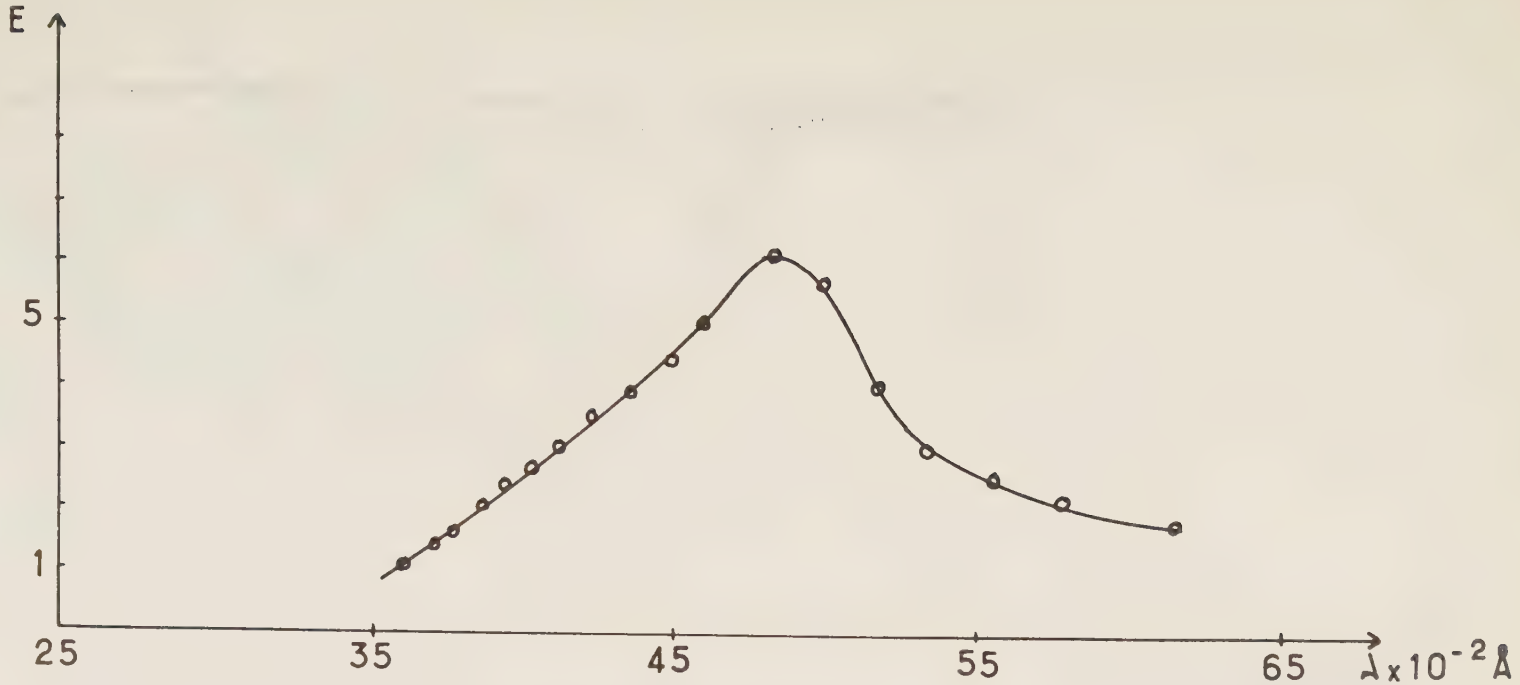
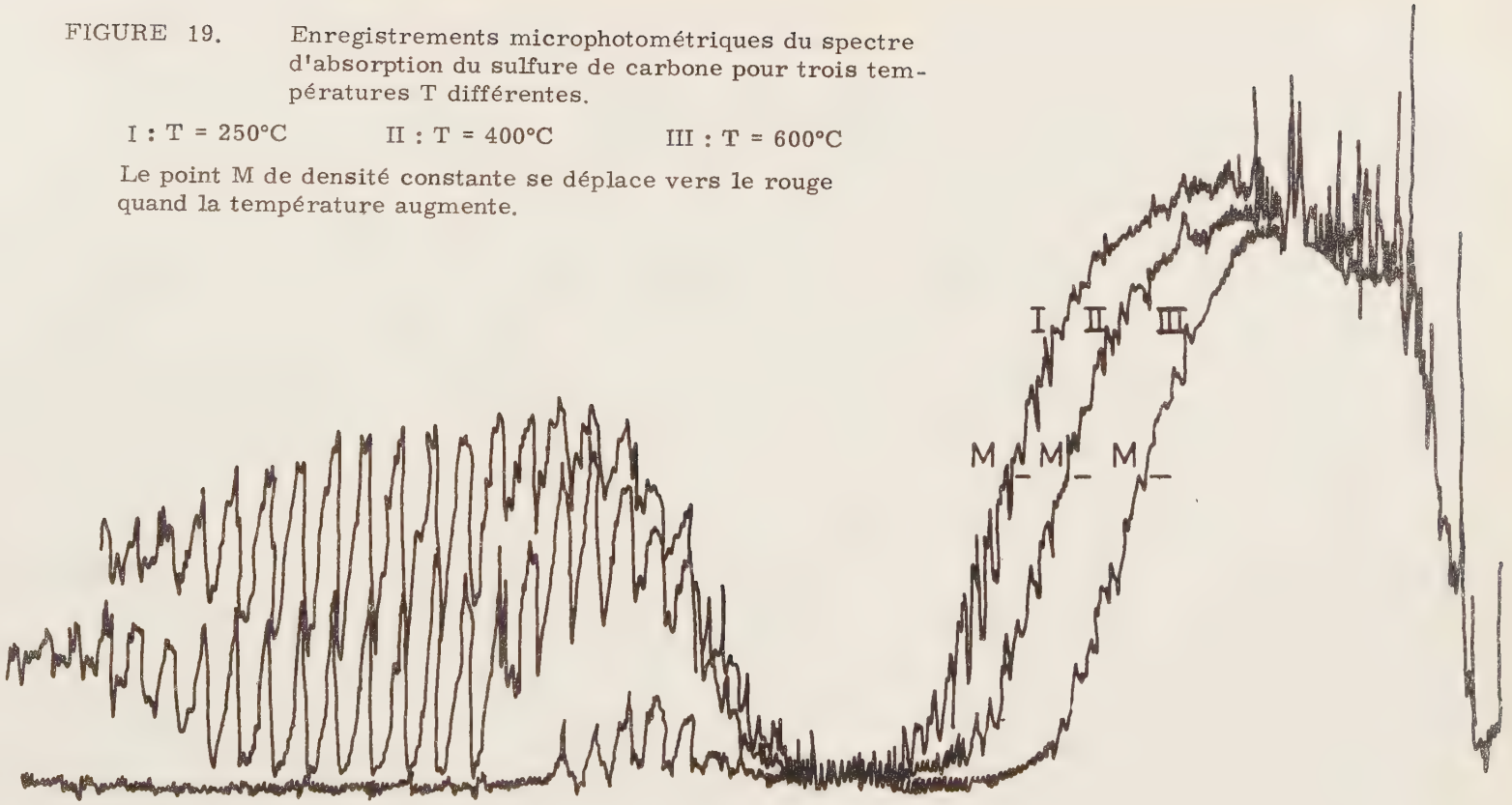


FIGURE 18. Distribution d'intensité relative du spectre d'émission continu du sulfure de carbone.

FIGURE 19. Enregistrements microphotométriques du spectre d'absorption du sulfure de carbone pour trois températures T différentes.

I : T = 250°C II : T = 400°C III : T = 600°C

Le point M de densité constante se déplace vers le rouge quand la température augmente.



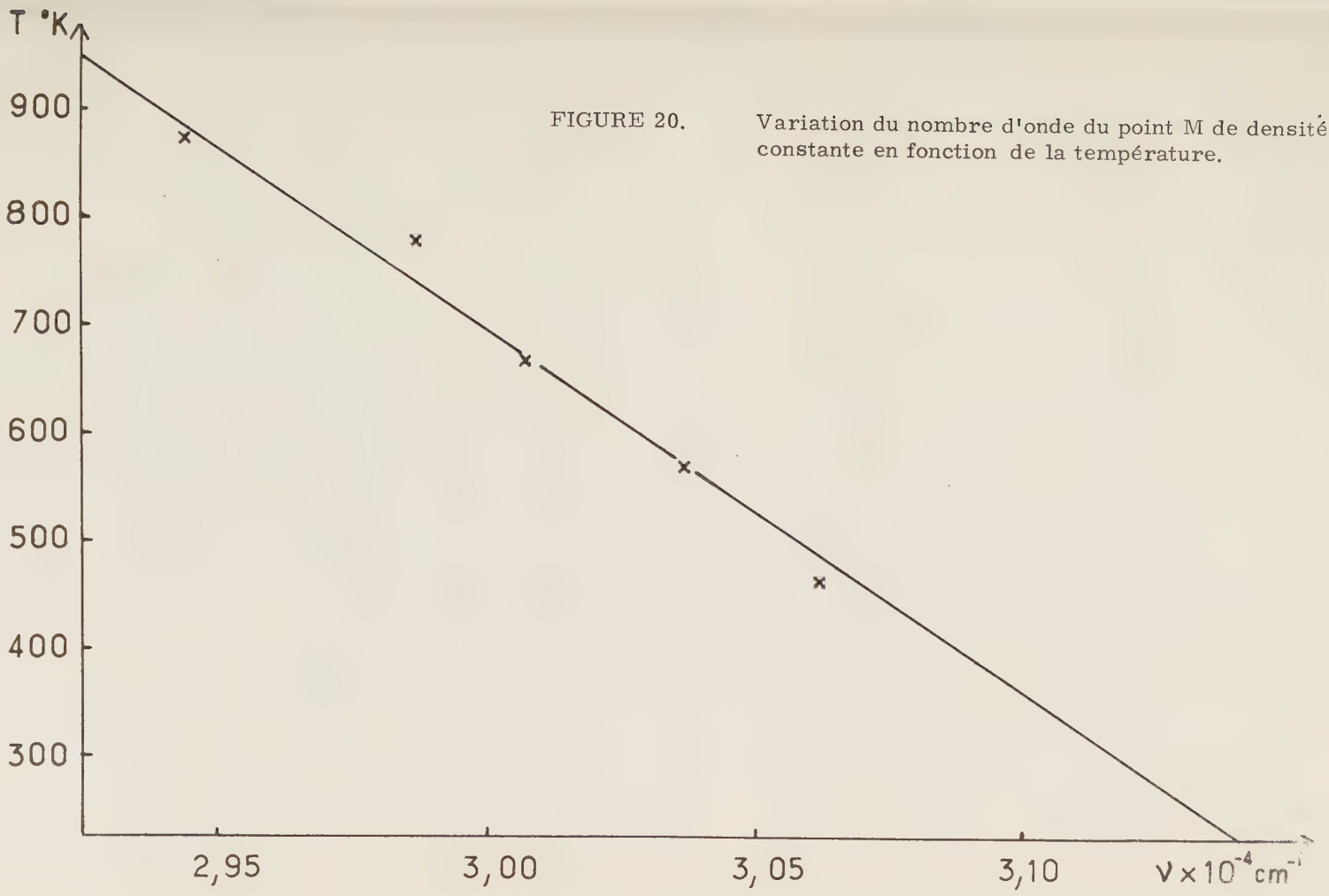


FIGURE 20. Variation du nombre d'onde du point M de densité constante en fonction de la température.

fonction de la température. On obtient sensiblement une droite que l'on peut interpréter de la manière suivante : soit la densité optique du point M :

$$d = \log (I_o/I) = \epsilon . l . n.$$

où ϵ est le coefficient d'extinction moléculaire, l la longueur de la couche absorbante traversée et n la concentration des molécules au niveau inférieur, supposée déterminée par la distribution de Boltzmann.

$$n = n_o . \exp (-G_o (v'')/kT)$$

avec n_o concentration des molécules au niveau $v'' = O$ et $G_o (v'')$ différence d'énergie entre les niveaux v'' et $v'' = O$.

Supposons que $\epsilon . l . n_o$ varie peu par rapport au terme exponentiel ; si la densité d reste la même pour les points M de la figure 19, c'est que $G_o (v'')/T$ est constant. Ce raisonnement n'est parfaitement correct que si les points M correspondent à une progression v' constant. On a dans ce cas

$$G_o (v') = G' = \text{constante.}$$

Chaque tête de bande de la progression a pour nombre d'onde

$$\nu = \nu_o + G' - G_o (v'')$$

Par conséquent, si le nombre d'onde correspondant au point M se déplace linéairement avec la température, cela signifie que $G_o (v'')$ est proportionnel à la température T. La droite représentée sur la figure 20 permet de déterminer le nombre d'onde de la bande (v', O), début de la progression considérée. Il est difficile d'identifier cette bande étant donné que l'analyse de la structure de vibration du système ultraviolet proche est incomplète à ce jour.

En résumé, il semble raisonnable d'attribuer la variation avec la température de l'intensité d'absorption à la variation de la population des niveaux de vibration de l'état fondamental. Si l'on n'admettait pas l'effet ci-dessus, on serait conduit à supposer qu'un nouveau spectre d'absorption quasi-continu apparaît du côté des grandes longueurs d'onde par suite de l'élévation de température. Ce nouveau spectre serait dû à la formation d'une nouvelle espèce moléculaire. Toutefois, puisque cet effet apparaît déjà nettement à 100° C, il semble difficile d'admettre la transformation d'une molécule aussi stable que CS_2 à une aussi basse température.

4) Discussion :

a - Interprétation de l'émission et de l'absorption à l'aide des courbes de potentiel.

Il faut tout d'abord noter que les régions spectrales d'absorption et d'émission sont nettement séparées. L'absorption s'étend de 2900 Å à 3700 Å et l'émission de 3500 Å vers les grandes longueurs d'onde jusqu'à 6000 Å au moins. Le spectre d'absorption est constitué par des bandes discrètes et correspond à des transitions entre deux états électroniques stables. L'état excité montre une fréquence de vibration de 270 cm^{-1} ; il serait donc peu stable, puisque son énergie de dissociation est probablement inférieure à 0,5 eV.

Nous avons vu, dans le cas de la molécule SO_2, que l'émission et l'absorption pouvaient être interprétées comme résultant d'une transition entre deux courbes de potentiel seulement. Cette interprétation ne peut pas être utilisée dans le cas de CS_2. Pour SO_2, le spectre d'émission de même que le spectre d'absorption sont continus ou ne présentent aucune structure apparente de vibration ; dans le cas de CS_2, les bandes d'absorption sont bien discrètes et le spectre de phosphorescence est continu, du moins avec la petite dispersion de notre spectrographe.

Pour interpréter les données expérimentales, nous devons supposer que l'état supérieur est différent dans le cas de l'émission et dans le cas de l'absorption. Si, comme nous l'avons fait pour SO_2, nous supposons que la molécule CS peut être assimilée à un atome dans la représentation de la courbe de potentiel, la situation peut être illustrée par la figure 21. La courbe I représente l'état inférieur stable $^1\Sigma^+_g$. L'absorption part de ce niveau vers le niveau II également stable $^1\Sigma^+_u$. Le niveau III instable serait l'état initial de la phosphorescence. La transition de III vers I corespond à un domaine spectral situé à des longueurs d'onde beaucoup plus courtes que celles de la région spectrale effectivement observée. Ainsi le système de bandes d'absorption I $\longrightarrow$ II n'aurait pas de rapport direct avec l'émission et ne pourrait produire de dissociation importante de CS_2 en CS et S nécessaire à la phosphorescence. Cette dernière pourrait résulter d'une transition III $\longrightarrow$ II ou de III vers un autre niveau excité.

La décomposition de CS_2 dans la décharge pourrait s'effectuer de deux façons différentes :

(a) $CS_2 + E \longrightarrow C + S_2$

(b) $CS_2 + E \rightleftharpoons CS + S$

$2CS \longrightarrow C_2 + 2\ S$

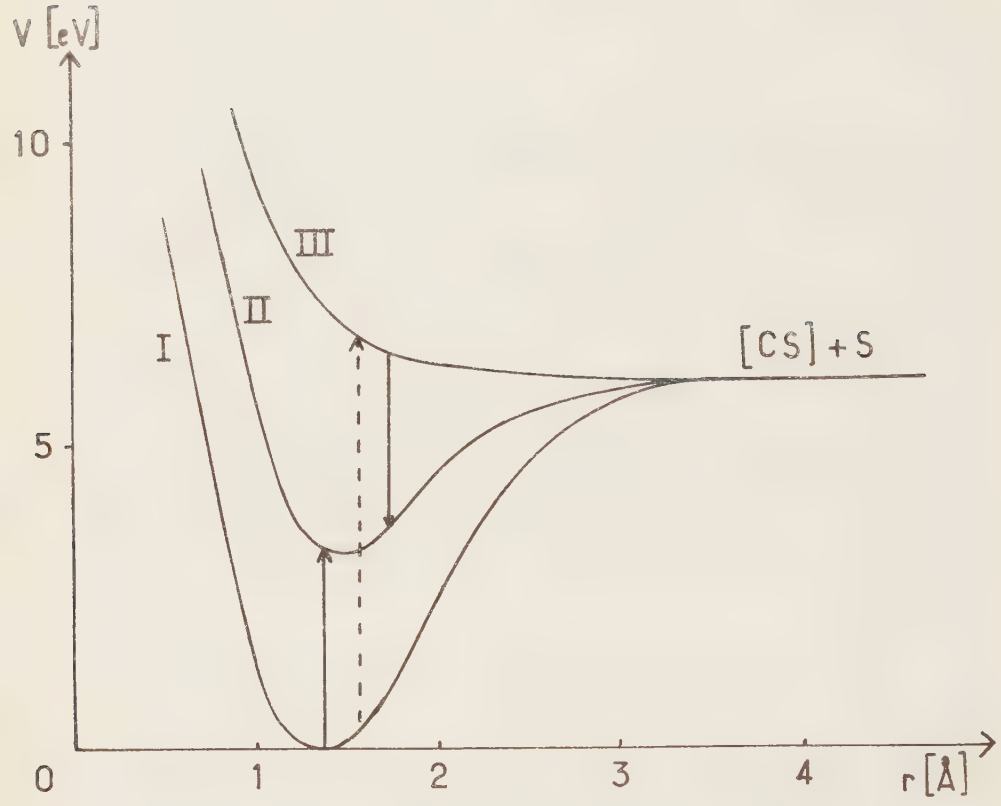


FIGURE 21. Courbes de potentiel de la molécule diatomique (CS)-S. La transition I - II correspond au système de bandes de l'ultraviolet proche. La courbe III correspond à la molécule instable formée par la collision de CS avec S ; c'est l'état initial de la transition observée en phosphorescence.

La réaction (b) est prépondérante dans la photodissociation. En effet nous verrons que, dans les expériences de photolyse par éclairs, le spectre d'absorption de CS est très intense immédiatement après l'éclair photolytique. Au bout de quelques millisecondes, le spectre de CS disparaît, ce qui indique soit une recombinaison soit la décomposition en carbone et en soufre.

Remarquons que les molécules CS ($^1\Sigma$), CS_2 ($^1\Sigma$) et l'atome de soufre S (^3P) ont respectivement les multiplicités 1, 1 et 3. L'état III de la figure 21 formé de CS ($^1\Sigma$) et S (^3P) est triple. La transition I $\longrightarrow$ III est donc interdite par la règle de sélection $\Delta S = O$. La transition inverse de phosphorescence serait également interdite. Toutefois, en ce qui concerne la dissociation par absorption de rayonnement, cette règle de sélection n'est pas importante si la probabilité de dissociation est beaucoup plus grande que celle de la radiation vers les niveaux situés au-dessous de III. Nous pouvons donc négliger cette restriction théorique dans l'interprétation de nos résultats.

b - Courbe de potentiel répulsive :

On peut essayer de calculer les constantes atomiques et moléculaires qui nous permettraient de tracer la courbe de potentiel répulsive. La fonction potentielle de Lennard-Jones est couramment utilisée, car elle est la plus commode, pour représenter les courbes de potentiel des molécules instables, dites de Van der Waals.

Etant donné que nous assimilons CS à un atome, pour nous placer dans le cas simple d'une molécule diatomique, la distance CS - S sera représentée par r et l'énergie potentielle :

$$V(r) = 4D \left[(\sigma / r)^{12} - (\sigma / r)^{6} \right]$$

σ est la demi-somme des diamètres de chaque atome, c'est-à-dire la distance minimum des atomes entrant en collision. D est l'énergie de dissociation. Le terme en r^{-12} est l'énergie de répulsion, tandis que le terme en r^{-6} est l'énergie d'attraction, qui est égale à l'énergie de dispersion.

Or, l'énergie de dispersion (17) est donnée approximativement par :

$$\varphi_{CS-S} = -1,5 \; \frac{E(CS) \cdot E(S)}{E(CS) + E(S)} \cdot \frac{a(CS) \cdot a(S)}{r^6}$$

a(S) est la polarisabilité de l'atome S,

a(CS) la polarisabilité de CS considéré comme un atome,

E(CS) et E(S) sont des constantes empiriques approximativement

...les, dans la plupart des cas, à l'énergie d'ionisation de l'atome considéré. Nous prendrons pour E(S) l'énergie d'ionisation de l'atome de soufre et pour E(CS) l'énergie d'ionisation de CS, que nous allons essayer d'évaluer.

Dans ce cas, nous pourrons aisèment estimer la fonction potentielle V(r), si nous pouvons évaluer le diamètre de chaque particule, sa polarisabilité et son énergie d'ionisation.

1) La polarisabilité a(S) de l'atome de soufre peut être évaluée à partir des constantes d'écran, qui elles-mêmes peuvent être déduites de la structure électronique (17). On trouve ainsi pour l'atome normal de soufre :

$$a(S) = 1,8 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$$

Cette valeur doit être considérée comme une limite supérieure. On le constate quand on applique cette méthode à des atomes à structure plus complexe pour lesquels les polarisabilités sont connues par ailleurs. C'est le cas, par exemple, de l'atome de xénon pour lequel la polarisabilité calculée par la méthode ci-dessus est environ trois fois trop grande.

En ce qui concerne la molécule CS, la méthode utilisée pour l'atome de soufre ne peut être appliquée. Par contre, on peut obtenir une valeur approchée en comparant les polarisabilités des différentes molécules. Considérons tout d'abord les molécules CO_2 et CS_2 pour lesquelles les polarisabilités sont respectivement : $2,65 \cdot 10^{-24}$ et $8,74 \cdot 10^{-24}$. On voit que le remplacement de l'atome d'oxygène par celui de soufre entraîne une augmentation de la polarisabilité de $3,05 \cdot 10^{-24}$. En utilisant cette valeur pour passer de CO à CS, on trouve, puisque $a(CO) = 1,95 \cdot 10^{-24}$: $a(CS) = 5 \cdot 10^{-24}$ cm^3.

La comparaison entre les molécules H_2O et H_2S fournit pour l'accroissement de la polarisabilité par substitution de O par S, la valeur de $2,3 \cdot 10^{-24}$. Ceci donne :

$$a(CS) = 4,3 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Ces valeurs peuvent être comparées à la valeur moyenne pour la liaison C = S dans CS_2 (17), soit :

$$a(CS) = 4,4 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3.$$

Nous pouvons donc adopter cette dernière valeur pour le radical libre CS.

2) Pour déterminer la fonction potentielle, il faut, encore connaître σ .

Le rayon moyen de l'orbite 3s, 3p de l'atome normal de soufre se calcule aisément ; on trouve :

$$\sigma \text{ (S)} = 2,2 \text{ Å}$$

Le diamètre de la molécule CS est impossible à calculer de la même manière ; mais, on peut l'estimer en comparant CS aux molécules diatomiques pour lesquelles cette constante est connue.

On remarquera tout d'abord que toutes les molécules hétéropolaires diatomiques ont des diamètres dont les valeurs sont comprises entre 3,3 Å et 4,1 Å. En particulier, nous retiendrons la valeur de 3,59 Å pour la molécule CO. Or le remplacement d'un atome d'oxygène par un atome de soufre entraîne une légère augmentation du diamètre, que nous allons essayer d'obtenir. Considérons les molécules triatomiques CO_2, COS et CS_2 ; pour passer de l'une à l'autre, il suffit de remplacer à chaque fois un atome d'oxygène par un atome de soufre. Leurs diamètres sont respectivement : 3,94 Å, 4,13 Å et 4,44 Å. L'augmentation due au remplacement de l'oxygène par le soufre est de 0,19 Å ou de 0,50 Å pour le remplacement de deux atomes. Nous prendrons la moyenne entre 0,19 et 0,25, soit 0,22 Å. Cette valeur ajoutée à la valeur du diamètre de CO donne :

$$\sigma \text{ (CS)} = 3,81 \text{ Å}$$

Ainsi, nous adopterons pour σ la valeur : $\sigma = 2,2 + 3,8 = 6,0$ Å

3) Enfin, pour calculer D, énergie de dissociation, il faut calculer l'énergie de dispersion et par conséquent connaître les énergies d'ionisation des atomes.

L'énergie d'ionisation de l'atome de soufre est connue et égale à 10,34 eV.

Quant à l'énergie d'ionisation de CS, nous pourrons l'évaluer en tenant compte des considérations suivantes.

Par exemple, les énergies d'ionisation moléculaire de CO ou CO_2 sont très voisines de celle de l'atome d'oxygène. Pour la molécule H_2S, la situation est analogue ; son potentiel d'ionisation est sensiblement le même que celui de l'atome de soufre. Enfin, l'énergie d'ionisation de CS_2 (10,0 eV) est voisine de celle de l'atome de soufre. Nous pouvons alors admettre que l'énergie d'ionisation de CS est de l'ordre de 10,5 eV.

4) Avec les constantes trouvées il est possible, maintenant, d'estimer l'énergie de dissociation D de la molécule peu stable (CS)-S.

Nous avons vu que :

$$\varphi_{CS-S} = -4D\left(\sigma/r\right)^6 = -1,5\,\frac{E(CS)\,.\,E(S)}{E(CS)+E(S)}\cdot\frac{a(CS\,.\,a(S)}{r^6}$$

On en tire aisément :

$$D = 4,9\,.\,10^{-3}\ \text{eV}.$$

Cette valeur peut être comparée à celles trouvées pour les molécules de gaz rares diatomiques. En effet, pour ces derniers, il existe une relation entre l'énergie de dissociation et la masse moléculaire M. Si l'on trace la courbe de D en fonction de M, on trouve une variation continue. Il suffit alors d'interpoler pour la molécule (CS)-S. On trouve la valeur :

$$D = 6\,.\,10^{-3}\ \text{eV}.$$

en bon accord avec la valeur précédente, qui a été obtenue de façon beaucoup plus élaborée.

c - Interaction du dipôle électrique de CS avec l'atome $S(^3P)$.

Une interaction importante a lieu, par suite de l'attraction entre le dipôle électrique permanent de la molécule CS et l'atome neutre S. Utilisons pour l'énergie potentielle l'expression :

$$V(r) = a.\,\mu^2\,.\,r^{-6}$$

μ étant le moment du dipôle.

Nous avons déjà obtenu la valeur approchée de la polarisabilité de l'atome de soufre. En ce qui concerne le moment dipolaire de la molécule, on n'a pas de renseignements précis permettant d'estimer μ. Nous admettrons provisoirement la valeur :

$$\mu = 0,7\,.\,10^{-18}\ \text{e.s.u,}$$

comme limite supérieure. On obtient ainsi, pour le potentiel d'attraction :

$$V_1(r) = -0,9\ .\ 10^{-60}/r^6$$

alors que le potentiel d'attraction dû aux forces de dispersion est :

$$V(r) = -1,0\ .\ 10^{-58}/r^6.$$

On voit que l'effet du moment dipolaire sur la stabilité de la molécule (CS)-S est tout à fait négligeable. On voit que même si le moment dipolaire de CS était supérieur par un facteur de 2, V_1 (r) serait encore bien plus petit que V (r).

5) Photolyse par éclairs :

Après avoir analysé la dissociation et la formation de molécules triatomiques associées à leurs spectres d'absorption et de phosphorescence, j'ai étudié la dissociation du sulfure de carbone et sa réaction d'explosion avec l'oxygène par la méthode de photolyse par éclairs.

J'ai pu obtenir des renseignements complémentaires sur le processus de dissociation de CS_2 et, d'autre part, étudier la relaxation du radical CS, comme nous le verrons dans le dernier chapitre de cette étude.

Nous avons vu, dans le chapitre "Dispositifs expérimentaux", la description de l'appareil de photolyse par éclairs que j'ai utilisé pour cette partie de mon travail.

Je vais exposer maintenant les résultats obtenus par cette technique (18) :

a - Résultats expérimentaux :

1) Sulfure de carbone pur.

Avant d'entreprendre la photolyse du sulfure de carbone, j'ai mesuré le coefficient d'absorption apparent relatif au maximum de chacune des bandes les plus intenses de CS_2, dans la région de 3000 Å à 3350 Å . Connaissant ce coefficient, il suffisait, en effet, de mesurer l'intensité de chacune des bandes d'absorption avant et après la photolyse pour obtenir la quantité de sulfure de carbone dissocié. En fait, comme nous le verrons plus loin, il est impossible d'apprécier de cette manière la diminution trop faible de pression. Dans ce but, j'ai laissé en communication la cuve à réaction avec un manomètre à huile de densité 0,9, soit 15 fois plus petite que celle du mercure. J'ai pu ainsi mesurer des différences de pression de l'ordre du dixième de millimètre de mercure.

Pour mesurer le coefficient d'absorption α, j'ai photographié le spectre d'absorption du sulfure de carbone à des pressions de 1, 3, 10 et 30 mm Hg. Pour chaque bande, l'intensité absorbée a été mesurée par photométrie photographique. Les résultats sont donnés dans le tableau I.

TABLEAU I.

λ Å	$\alpha \times 10^{20}$ cm^2	λ Å	$\alpha \times 10^{20}$ cm^2
3033	1,7	3189	5,6
3042	2,3	3204	5,7
3056	2,5	3214	6,5
3061	2,2	3228	1,9
3075	3,1	3235	6,3
3088	3,1	3250	6,2
3100	3,9	3259	2,7
3109	1,5	3273	4,2
3118	3,1	3299	2,7
3130	3,4	3318	2,2
3139	3,6	3335	1,5
3144	5,7	3342	1,8
3161	4,6	3351	1,6
3170	5,1	3362	1,7
3181	5,0		

Valeur mesurée du coefficient d'absorption apparent relatif au maximum d'intensité de chacune des bandes dont les longueurs d'onde sont indiquées en angstroms.

La photolyse de CS_2 a été étudiée principalement en vue d'évaluer le coefficient d'absorption du radical CS.

La principale difficulté expérimentale réside dans la formation d'un dépôt brun de CS polymérisé. Il est nécessaire de nettoyer le tube à réaction après une dizaine d'expériences.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Pour de faibles pressions de CS_2 (de 0, 2 à 3 mm Hg), les bandes (0, 0) et (1, 0) du système $A\,^1\Pi - X\,^1\Sigma^+$ de CS apparaissent, ainsi que les bandes de S_2 de la progression $v'' = 0$, de $v' = 6$ à $v' = 17$.

Pour les plus fortes pressions de CS_2 (1 et 3 cm Hg), il ne reste plus que les bandes (0, 0) et (1, 0) de CS. Les bandes de soufre ont totalement disparu.

Pour étudier l'effet de la pression dans la photolyse de CS_2, j'ai ajouté de l'argon au sulfure de carbone. L'addition de 15 cm Hg d'argon ne change pas les résultats précédents. Mais, si l'on ajoute 30 cm Hg d'argon à 1 mm Hg de CS_2, les bandes de soufre sont nettement moins intenses que précédemment, dans le cas du sulfure de carbone pur. Si on photolyse CS_2 à la pression partielle de 3 mm Hg en présence de 30 cm Hg d'argon, les bandes de soufre disparaissent complètement.

Lorsque le retard entre les deux éclairs est de 130 μs la photolyse de CS_2 pur montre, au-dessous de 2700 Å, une absorption intense qui semble continue, suivie vers les grandes longueurs d'onde jusque vers 3400 Å de la série de bandes de S_2. La structure de rotation de ces bandes est très développée jusqu'à $v' = 9$. Pour $v' > 9$, les bandes sont floues et les raies de rotation élargies. Ce phénomène est bien connu pour S_2 ; il est dû à la prédissociation des niveaux de vibration à $v' > 9$.

J'ai mesuré la densité optique de la bande (0, 0) de CS par photométrie photographique, de la manière suivante. Comme nous l'avons vu plus haut, le manomètre à huile était en communication constante avec le tube à réaction. La pression du sulfure de carbone avant la photolyse était de 3 mm Hg et l'on pouvait constater à la fin de la réaction une diminution de pression de 0, 1 mm Hg. En admettant que la recombinaison de CS avec le soufre atomique est très faible (puisqu'on observe un dépôt très important de sulfure de carbone polymérisé), la diminution de pression donne la concentration du radical CS au moment où la bande (0, 0) est la plus intense. En fait, la bande (0, 0) n'apparaît pas seule ; la bande (1, 0) est aussi présente. Mais il est impossible de faire des mesures d'intensité pour cette bande qui est masquée par des raies d'absorption très intenses du silicium ; en outre, la probabilité de transition relative à 0, 0 est environ 4 fois plus grande que la probabilité relative de la bande 0, 1. C'est pourquoi j'ai négligé la population des niveaux $v'' \neq 0$.

Dans ces conditions, j'ai trouvé pour α la valeur suivante :

$$\alpha\,(CS_{0,0}) = 4.\ 10^{-18}\ cm^2.$$

2) Sulfure de carbone - oxygène :

MYERSON, TAYLOR et HANST (14) ont étudié l'explosion du mélange $CS_2 + O_2$ préchauffé. Pour suivre la réaction avant et après l'explosion, ils ont utilisé une méthode analogue à celle de la photolyse par éclairs. Ils ont obtenu les spectres de bandes d'absorption des molécules SO, S_2O_2, CS, S_2 et SO_2 produit final de la réaction. Ils ont observé, d'autre part, un spectre d'absorption continu très intense qui s'étend de 2100 Å jusque vers 3200 Å, qu'ils ont attribué à une molécule SOO à structure du superoxyde.

J'ai repris cette expérience en provoquant l'explosion par photolyse du mélange. [WRIGHT (19) a étudié cette réaction après un retard minimum de une milliseconde]. La pression utilisée était de 1 mm Hg de CS_2 pour 3 mm Hg d'oxygène, ce qui correspond aux proportions stoechiométriques. L'énergie de l'éclair photolytique était de 1000 joules.

J'ai obtenu les mêmes produits que MYERSON, TAYLOR et HANST (14) et WRIGHT (19) excepté pour les bandes de S_2O_2 qui n'apparaissent pas. [MESCHI et MYERS (20) ont prouvé que le spectre attribué à S_2O_2 était dû, en fait, à S_2O].

Les variations d'intensité des spectres d'absorption des molécules formées ont été suivies qualitativement en fonction du temps jusqu'à 16 ms ; à ce moment, le produit final de la réaction, l'anhydride sulfureux, atteint sa concentration maximale. La figure 22 représente les résultats dans la région 2480 - 2800 Å. L'analyse de cette série de spectres montre que :

(1) Les radicaux CS et SO apparaissent immédiatement après l'éclair photolytique (5 µs au chronomètre). Les bandes de CS sont, alors, plus intenses que celles de SO. Le spectre de CS comporte les séquences $v' - v'' = 0, +1, -1, +2, -2$; les niveaux de vibration de l'état fondamental vont de $v'' = 0$ à $v'' = 6$. L'intensité des bandes augmente jusqu'à 20 µs, puis les bandes à $v'' > 0$ disparaissent, d'autant plus vite que v'' est plus grand. A 180 µs, il ne reste plus que les premières bandes de chaque séquence ; leur intensité s'annule à 1 ms.

Le radical SO se comporte différemment. Bien que son spectre de bandes soit visible immédiatement après l'éclair photolytique, comme celui de CS, la structure de rotation n'apparaît qu'à 180 µs, pour s'intensifier ensuite, passer par un maximum et disparaître au bout de 2 ms. Les bandes observées de SO figurent dans le tableau 2.

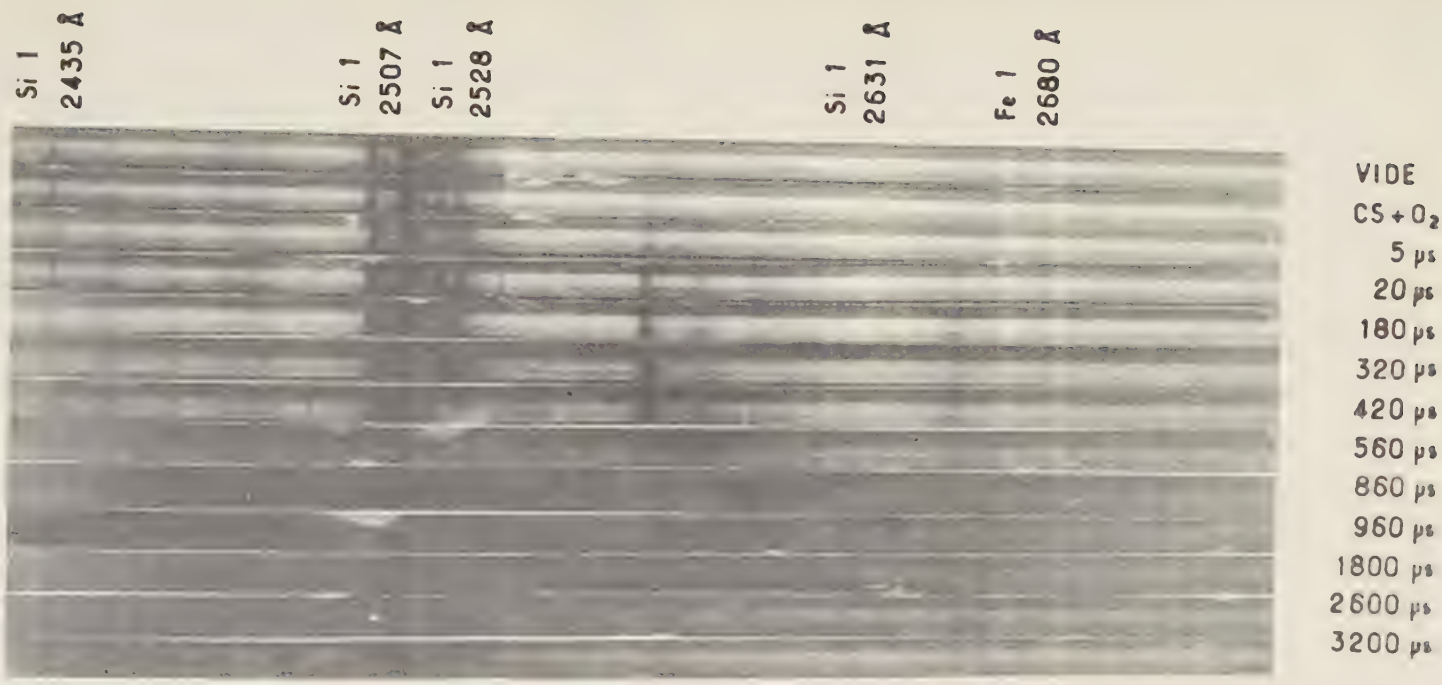


FIGURE 22. Photographies des spectres obtenus après la photolyse par éclairs du mélange sulfure de carbone - oxygène en fonction du temps.

TABLEAU II.

v'' \ v'	0	1	2	3	4	5	6
0							
1				2404, 1			
2				2441, 6	2407, 0	2373, 3	
3		2588, 4	2548, 6		2473, 3		2376, 3
4		2664, 8					
5		2744, 0					
6		2827, 4	2779, 8				

Elles ne peuvent être arrangées correctement dans un schéma de vibration que si v'' donné par Henri et Wolff (13) est augmenté de 2. (3). Les bandes se situent alors sur une parabole de Condon théorique. La bande (1, 3) à 2588, 4 A, trouvée en émission par Martin (12) et Henri et Wolff (13), a été obtenue ici pour la première fois en absorption.

(2) Comme pour la molécule SO, l'intensité de la séquence v' - v'' = O de S_2 (de v' = 8 à v' = 17) est faible à 20 µs mais croît ensuite pour passer par un maximum à 180 µs et s'annuler à 2 ms. Il est très difficile de discerner la structure de rotation des bandes de S_2, car elles sont proches de celles plus intenses et plus développées de SO.

(3) J'ai aussi observé un continu d'absorption ultraviolet très intense, qui s'étend au-delà de 3000 Å lorsqu'il est à son maximum. Les enregistrements microphotométriques des spectres représentés dans la figure 23, montrent son évolution avec le temps. On voit que le maximum est atteint 1, 8 ms après l'éclair photolytique.

Comme nous l'avons vu plus haut, la structure de rotation des bandes de SO semble se développer parallèlement au continu d'absorption. Au temps t = 960 µs, j'ai mesuré l'intensité des raies de rotation de la bande λ 2744, 0 Å (1, 5) de SO. Pour déterminer la

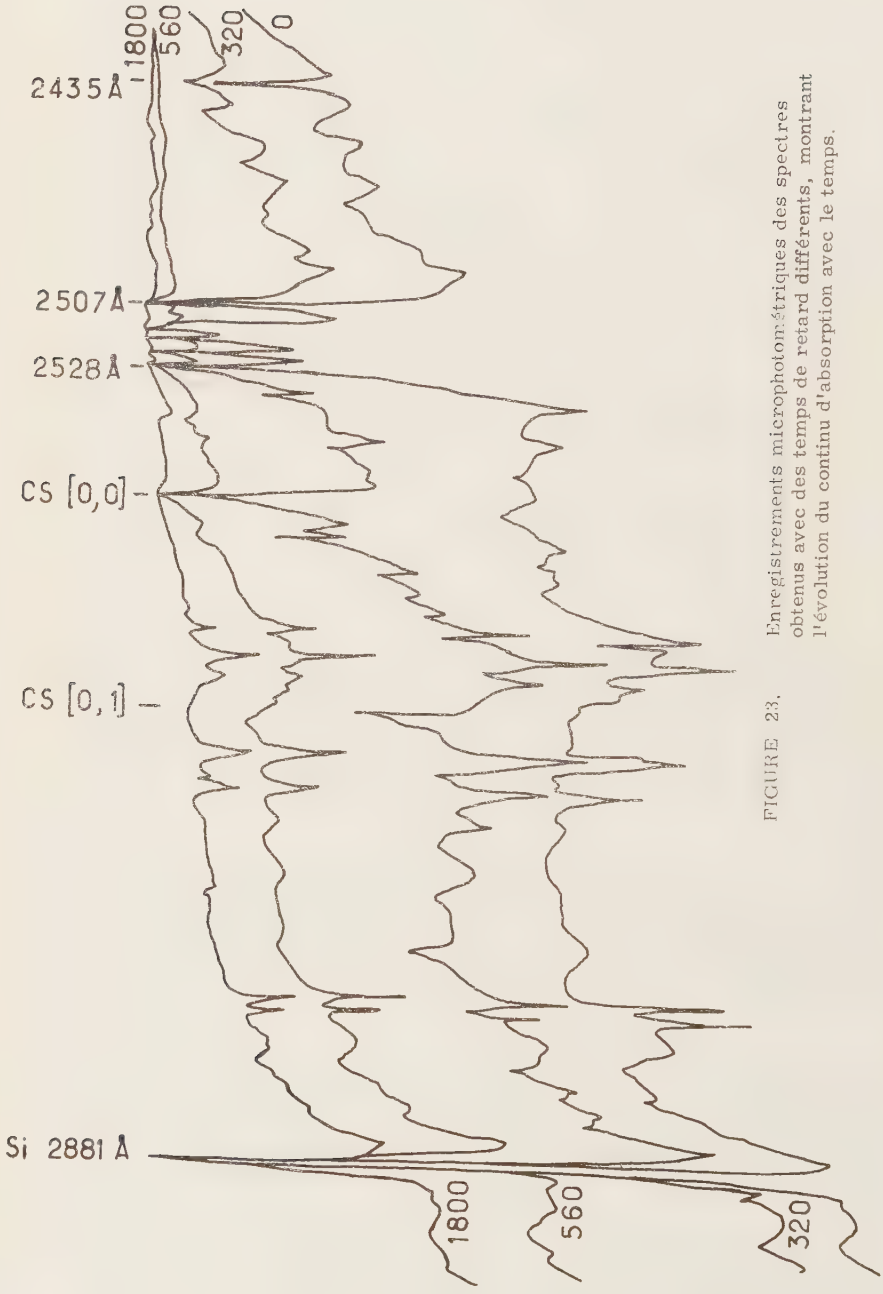


FIGURE 23. Enregistrements microphotométriques des spectres obtenus avec des temps de retard différents, montrant l'évolution du continu d'absorption avec le temps.

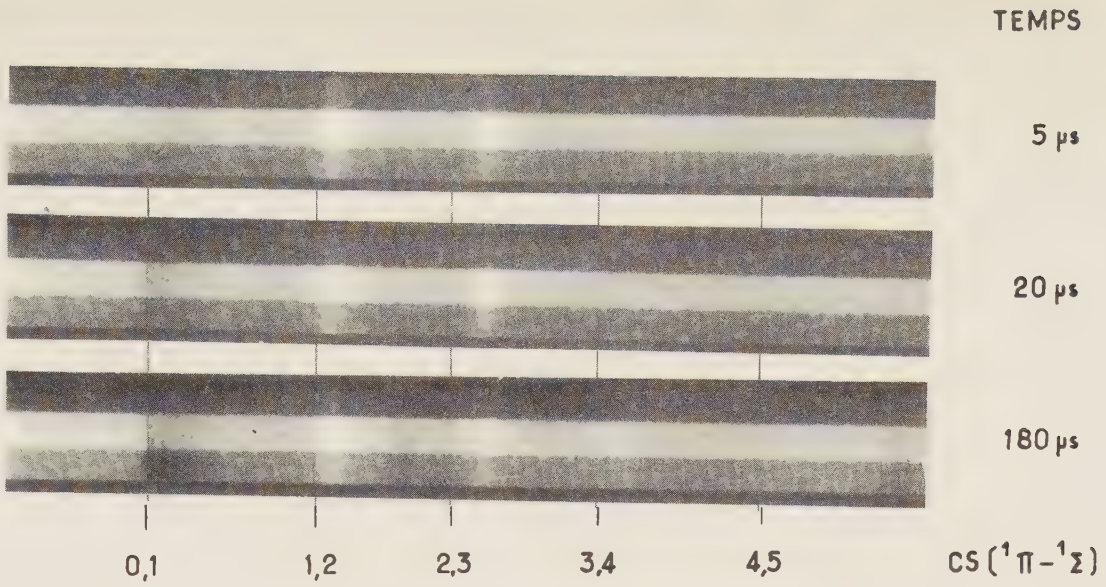


FIGURE 24. Variation avec le temps de l'intensité des bandes de la séquence $v' - v'' = -1$ de CS.

température de rotation, j'ai porté en ordonnées log I/ K'', et en abscisses $B''K''(K'' + 1)$, où 1 est l'intensité des raies de la branche P, et B'' la constante de rotation du niveau inférieur de vibration. La pente de la droite obtenue fournit la température de rotation T. Bien que les branches P et R de la bande étudiée ne soient pas séparées, j'ai admis que les raies de la branche R pouvaient être négligées pour les grandes valeurs de K, car leur intensité diminue vite quand on s'éloigne de la tête de bande. La température obtenue est de 3000°K $\pm$ 100°K.

Ainsi nous voyons que, avant que le spectre continu ait atteint son maximum, la température du milieu ambiant est élevée. En fait, il suffit de suivre l'évolution de la structure de rotation de la bande (0, 1) de CS pour vérifier que la température du milieu réagissant augmente avec le temps, tout au moins jusqu'à 1 ms, car la bande (0, 1) de CS est, ensuite, masquée par le continu d'absorption.

J'ai calculé, dans ce but, le profil théorique de la bande (0, 1) pour les températures de 300°K, 1000°K et 3000°K. La comparaison des profils calculés et observés montre que la température augmente avec le temps pour atteindre 3000°K à 1 ms.

Nous avons déjà vu, dans l'étude de la variation avec la température du spectre d'absorption de l'anhydride sulfureux, que le spectre continu obtenu ne peut être attribué à un réarrangement de la molécule SO_2, comme l'ont supposé Myerson et ses collaborateurs (14). De même, ici, nous avons pu suivre la variation de la température du milieu avec le temps et nous avons pu voir que le spectre continu se développe vers les grandes longueurs d'onde en même temps que la température augmente.

De cette étude de la photolyse par éclairs du sulfure de carbone explosant avec l'oxygène, nous retiendrons le fait remarquable suivant : le radical CS apparaît immédiatement après l'éclair avec une distribution d'intensité qui ne semble pas correspondre à la distribution de population classique de Boltzmann. Ceci est particulièrement visible pour les bandes de la séquence $v' - v'' = -1$, car elles ne sont pas masquées par d'autres bandes de CS ou de SO, comme dans les autres séquences. D'autre part, on peut voir que les bandes correspondant à des niveaux de vibration élevés de l'état fondamental diminuent d'intensité très rapidement, tandis que les têtes de séquence augmentent d'intensité pendant les premières 180 µs.

La figure 24 montre l'évolution avec le temps de l'intensité des bandes de la séquence $v' - v'' = -1$. Au temps le plus court (5 µs), les bandes (3, 4) et (4, 5) sont relativement plus intenses que les bandes (1, 2) et (2, 3). Par contre, à 20 µs, si on remarque encore la forte intensité de la bande (3, 4), on peut voir que la distribution d'intensité se rapproche de la distribution classique ; enfin, à 180 µs, les bandes

(3, 4) et (4, 5) ont pratiquement disparu, tandis que (0, 1) a atteint son maximum d'intensité et que (1, 2) et (2, 3) sont à peine visibles.

Pour interpréter ces résultats, j'ai tout d'abord entrepris l'étude quantitative de la distribution de population observée dans la séquence $v' - v'' = -1$ des bandes de CS ; puis, j'ai considéré les divers processus responsables de la distribution initiale de population et de sa variation avec le temps, c'est-à-dire de la relaxation de vibration du radical CS.

b - Mesure des populations relatives des niveaux de vibration de l'état fondamental de CS.

Nous savons que l'intensité $I(v', v'')$ de la bande (v', v'') d'absorption est proportionnelle à la population $N(v'')$ du niveau inférieur v'', au nombre d'ondes de la bande $\sigma(v', v'')$ et à la probabilité de transition $p(v', v'')$. Pour obtenir $N(v'')$, j'ai mesuré l'intensité relative des bandes de la séquence $v' - v'' = -1$ par photométrie photographique. Pour calculer la probabilité de transition $p(v', v'')$, j'ai utilisé la méthode suivante.

On sait que la probabilité de transition est égale à

$$p(v', v'') = \left[\int \Psi_{v'}(r).\ R_e(r).\ \Psi_{v''}(r).\ dr\right]^2$$

où $\Psi_{v'}(r)$ et $\Psi_{v''}(r)$ sont les fonctions d'onde des niveaux de vibration supérieur et inférieur respectivement ; $R_e(r)$ est le moment de transition électronique, r étant la distance internucléaire.

En première approximation, on admet que le moment de transition électronique varie peu avec la distance internucléaire, et on prend un $R_e(r)$ moyen, soit $\bar{R}_e$ de telle sorte que :

$$p(v', v'') = \bar{R}_e^{\,2} \cdot q(v', v'')$$

avec $q(v', v'') = \int \Psi_{v'}(r) \cdot \Psi_{v''}(r).\ dr.$

$q(v', v'')$ est le facteur de Franck-Condon.

Pour obtenir une meilleure approximation de la probabilité de transition, Fraser (21) considère la variation de R_e avec $\bar{r}(v', v'')$ valeur spécifique pour chaque bande de la distance internucléaire r ; cette valeur spécifique est appelée centroïde et est égale à :

$$\bar{r}(v', v'') = \int \Psi_{v'}(r) \cdot r \cdot \Psi_{v''}(r).\ dr \Big/ \int \Psi_{v'}(r).\ \Psi_{v''}(r)\ dr.$$

La probabilité de transition est, alors, égale à :

$$p(v', v'') = R_e^2 \left[\bar{r}(v', v'')\right] \cdot q(v', v'')$$

Pour les bandes de CS dont les nombres quantiques de vibration supérieur et inférieur sont compris entre 0 et 8, les facteurs de Franck-Condon et les centroïdes ont été calculés sur machine I. B. M. par P. Felenbok à l'Observatoire de Meudon.

Pour mesurer $R_e \left[\bar{r}(v', v'')\right]$ j'ai utilisé les intensités, mesurées par photométrie photographique, des bandes d'émission. En effet, dans ce cas, on peut écrire :

$$I(v', v'') = K.N(v').\nu^4(v', v'').R_e^2\left[\bar{r}(v', v'')\right] \cdot q(v', v'')$$

Comme le montre Nicholls (22), on porte sur un même graphique les rapports $I(v', v'')/\nu^4(v', v'').\ q(v', v'')$ en fonction de $\bar{r}$ pour chaque progression v' = constante ; on obtient ainsi plusieurs courbes qu'il faut moyenner, en multipliant les ordonnées par un nombre adéquat. La courbe moyenne que j'ai obtenue est représentée sur la figure 25. Il semble qu'il y ait un maximum pour $\bar{r}(v', v'')$ proche de la valeur r = 1,600 Å . Mais, comme je manque de données dans cette région, j'ai seulement utilisé les deux branches de courbe obtenues par la méthode des moindres carrés, de chaque côté du maximum. Connaissant $R_e(\bar{r})$ et $q(v', v'')$ pour chaque bande (v', v''), j'ai pu calculer les probabilités de transition $p(v', v'')$.

La mesure des intensités relatives des bandes de la séquence $v' - v'' = -1$ obtenues en absorption permet le calcul des rapports $I(v', v'')/\nu(v', v'').p(v', v'')$ qui donnent les populations relatives des niveaux v'' = 2, 3, 4 et 5 par rapport à la population de v'' = 1. Ce calcul a été fait pour chaque retard : 5 µs, 20 µs et 180 µs.

La figure 26 représente la variation de ces populations relatives en fonction du temps. On peut remarquer qu'au temps t = 5 µs les niveaux sont d'autant plus peuplés qu'ils sont plus élevés.

Pour interpréter l'allure des courbes obtenues expérimentalement, j'ai envisagé différents processus qui expliqueraient la distribution initiale de population des niveaux observés puis la variation de cette distribution avec le temps jusqu'à l'équilibre.

o0o

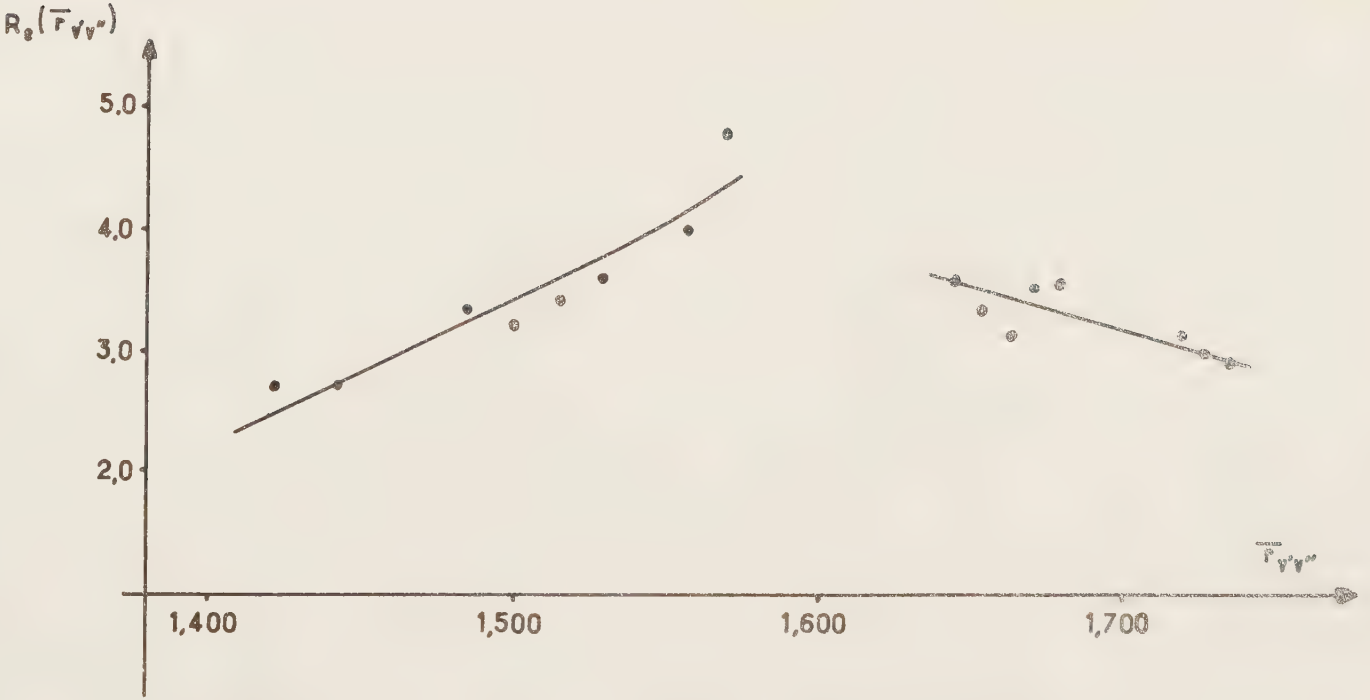


FIGURE 25. Variation du moment de transition électronique $R_e(\bar{r}_{v'\,,\,v''})$ en fonction du centroïde $r_{v'\,,\,v''}$.

Les deux branches de courbe ont été moyennées par la méthode des moindres carrés.

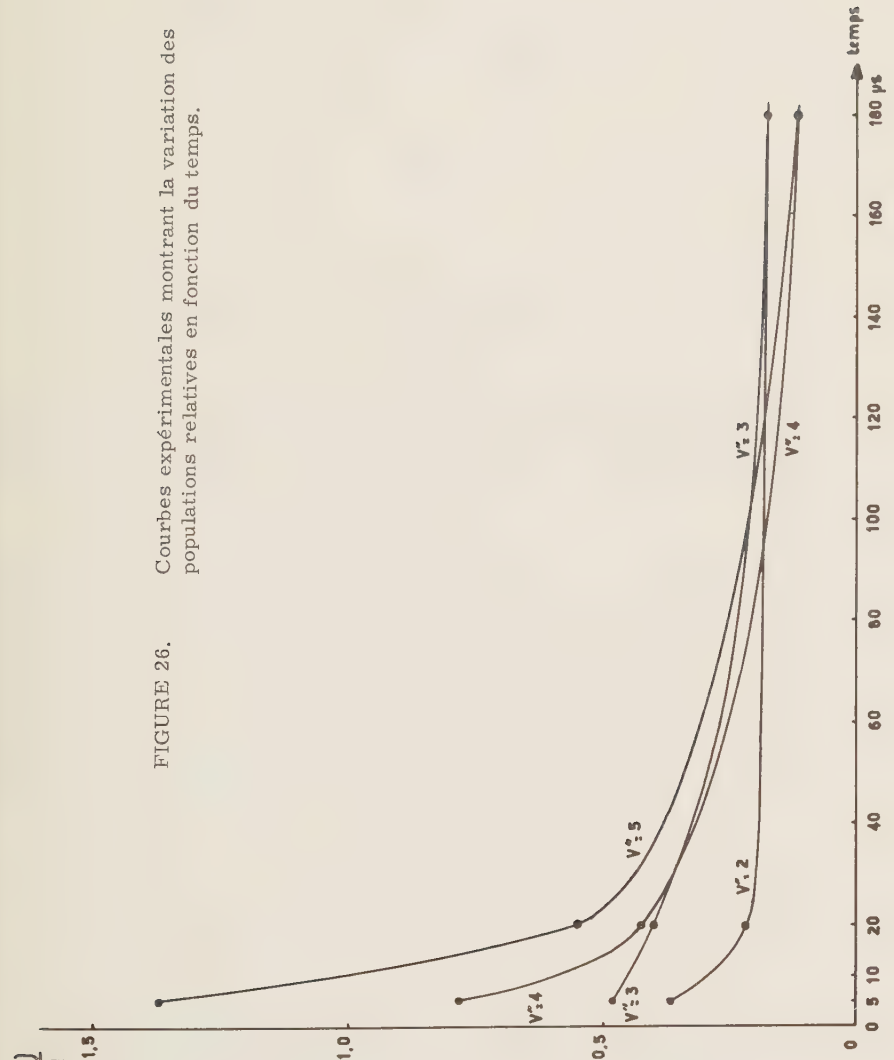


FIGURE 26. Courbes expérimentales montrant la variation des populations relatives en fonction du temps.

RELAXATION DE VIBRATION

A - ASPECT EXPERIMENTAL DU TRANSFERT D'ENERGIE PAR COLLISIONS.

Par transfert d'énergie dans les gaz on entend échange entre l'énergie "interne", c'est-à-dire l'énergie de vibration ou de rotation, et l'énergie cinétique des molécules ; les deux formes d'énergie interne étant quantifiées ne peuvent échanger librement leur énergie avec l'énergie "externe" non quantifiée.

Du point de vue étude expérimentale, le transfert le plus accessible est certainement le transfert vibration - translation ou vibration - vibration. Les quanta d'énergie de rotation sont beaucoup plus petits que les quanta d'énergie de vibration et la probabilité d'un transfert rotation - translation durant une collision est plus grande. L'équilibre entre la température de rotation et la température de translation s'établit avec un temps de relaxation de l'ordre de 10^{-9}s, d'où la difficulté d'étude expérimentale. Par contre, cette rapidité d'échange est la raison pour laquelle on admet, en général, que la température de rotation est égale à la température du milieu ambiant.

En ce qui nous concerne, ici, seuls les transferts vibration - vibration et vibration - translation peuvent nous intéresser, étant donné les temps mis en jeu, de l'ordre de dizaines de microsecondes pour la photolyse par éclair.

Il est d'autres techniques expérimentales qui permettent l'étude de la relaxation de vibration. Pour mémoire, nous citerons les procédés les plus classiques :la méthode de dispersion et absorption des ultrasons dans les gaz et la technique des ondes de choc étudient la relaxation entre le niveau v = 1 et le niveau v = 0 de l'état fondamental de la molécule. Par contre, on peut obtenir des radicaux excités vibrationnellement à des niveaux très élevés et étudier leur relaxation à partir de ces niveaux par la technique de la "flamme froide" ou par la photolyse par éclair.

En relation directe avec l'excitation photochimique des molécules, il est un processus bien connu des astrophysiciens, qui provoque une répartition non Boltzmanienne de population sur les niveaux de vibration de la molécule : Bates (23) l'a étudié pour expliquer la distribution d'intensité des systèmes de bandes d'azote émis dans la haute atmosphère terrestre.

Sous l'effet d'une excitation électronique ou photonique, les molécules, qui se trouvent réparties sur les niveaux de vibration de l'état fondamental, passent à un niveau électronique supérieur ; puis, par émission, elles retombent au niveau fondamental en donnant une répartition de vibration qui dépend surtout des probabilités de transition. A l'équilibre, il doit y avoir autant de molécules qui partent d'un niveau de vibration de l'état fondamental que de molécules qui y retombent.

Soit n la concentration relative des molécules à l'équilibre : $n(v'')$ au niveau v'' et $n(v')$ au niveau v' de l'état excité. Soit α le taux d'excitation par unité de concentration, relatif à une transition donnée (v', v''). Soit β le taux d'émission par unité de taux d'excitation. Les coefficients α et β sont proportionnels à la probabilité de transition $p(v', v'')$. La fréquence de la transition étant $\nu(v', v'')$, on a :

$$\beta(v', v'') = p(v', v'') \cdot \nu^3(v', v'') / \sum_{v''} p(v', v'') \cdot \nu^3(v', v'')$$

$$\alpha(v', v'') = p(v', v'') \cdot \int K_p(\nu) \cdot f(\nu) \cdot \nu \cdot d\nu$$

Dans l'expression de α, la fonction $f(\nu)$ tient compte de la répartition spectrale de la source d'émission ; K_p est le coefficient d'absorption de la bande considérée.

Les équations à l'équilibre peuvent alors s'écrire :

$$\sum_{v'_k}, \sum_{v''_j} n(v''_j) \cdot \alpha(v''_j, v'_k) \cdot \beta(v'_k, v''_i) = n(v''_i) \cdot \sum_{v_j} \alpha(v''_i, v'_j)$$

pour chaque v''_i.

On obtient ainsi la distribution de population relative sur les niveaux de vibration de l'état fondamental, si l'on ne tient pas compte des autres processus en jeu, c'est-à-dire de l'activation ou de la désactivation par collisions moléculaires.

B - LA DESACTIVATION PAR COLLISIONS

1 - Théorie de LANDAU et TELLER.

La première approche théorique du transfert d'énergie de vibration et de rotation a été l'étude classique faite par Landau et Teller (24). Elle repose sur le principe d'adiabaticité de Ehrenfest et considère les collisions centrales entre une molécule BC et un atome A. Le principe d'Ehrenfest dit que, si une particule est animée d'un mouvement périodique et qu'une force extérieure vient à changer par exemple, le processus sera adiabatique si le changement relatif de la force est petit pendant la durée d'une période du mouvement, et non adiabatique s'il est relativement grand pendant ce même temps. Ehrenfest a montré qu'un changement adiabatique n'affecte pas les nombres quantiques, tandis que dans un changement non adiabatique il peut y avoir des changements de nombre quantique ; c'est le cas par exemple d'une transition optique.

Landau et Teller, en s'appuyant sur ce principe et en admettant une loi d'interaction exponentielle entre la molécule BC et l'atome A, ont calculé théoriquement la probabilité de désexcitation par collision $P_{1,0}$, ou probabilité de transition du niveau de vibration de nombre quantique $v = 1$, au niveau $v = 0$. Il est remarquable que les résultats donnés par la mécanique quantique dans ce même cas, sont semblables dans l'essentiel à ceux de Landau et Teller obtenus par une méthode classique. D'autre part, ils ont envisagé le problème des échanges d'énergie dans le cas où la molécule est un oscillateur harmonique et où l'on considère tous les états de vibration.

Après Landau et Teller, de nombreux auteurs ont repris le problème, en particulier Herzfeld et Litowitz (25) dans le livre "Absorption and Dispersion of Ultrasonic waves", et Shuler et ses collaborateurs. Ces derniers ont réussi à donner une solution de l'équation de relaxation dans le cas de conditions initiales particulières.

2 - Théorie de MONTROLL et SHULER.

Pour établir l'équation de relaxation, Montroll et Shuler (26) envisagent un système d'oscillateurs harmoniques satisfaisant aux conditions suivantes :

1) les oscillateurs sont en faible concentration par rapport aux molécules environnantes de gaz chimiquement inerte, qui agit par conséquent comme un bain à température constante.

2) la concentration totale des molécules excitées est suffisamment faible pour que l'échange d'énergie se fasse surtout entre les oscillateurs et le bain.

3) les probabilités de transition entre les niveaux de vibration i et j des oscillateurs harmoniques sont calculées suivant la méthode de Landau et Teller. Dans ce cas, on obtient les règles de sélection suivantes : si $P_{i,\ j}$ est la probabilité de transition entre les niveaux vibrationnels i et j, on aura :

$$P_{i,\ j} = P_{j,\ i} \qquad P_{i,\ j} = 0 \text{ pour } j \neq \begin{matrix} i + 1 \\ i - 1 \end{matrix}$$

$$P_{i+1,\ i} = (i + 1)\, P_{1,0}$$

$P_{1,\ 0}$ est la probabilité pour les transitions par collision entre les niveaux de vibration i = 1 et i = 0.

Suivant Montroll et Shuler, on peut considérer trois possibilités d'échange d'énergie :

a) échange vibration-vibration entre les oscillateurs excités et le diluant : cas qui se présente lorsque le système excité ou le gaz environnant possède un état continu ; ou encore lorsque le système excité et le gaz environnant ont des niveaux de vibration espacés de quantités équivalentes ; le cas idéal est, alors, lorsque le diluant est constitué par les mêmes oscillateurs non excités. Ce cas avait déjà été traité par Herzfeld et Litowitz.

b) Rubin et Shuler (27) ont envisagé le cas de l'échange vibration - transition, c'est-à-dire que les oscillateurs excités perdent leur énergie de vibration, tandis que le diluant récupère cette énergie sous forme d'énergie de translation.

c) On peut imaginer un échange radiatif entre les oscillateurs et le gaz diluant, échange qui fait alors intervenir les probabilités d'émission spontanée et induite ou coefficients d'Einstein.

Pour chacun de ces trois cas de relaxation on trouve une équation que l'on peut écrire sous la forme :

$$dx_n/dt = K\left\{ n e^{-\theta} x_{n-1} - \left[n + (n+1) e^{-\theta} \right] x_n + (n+1) x_{n+1} \right\}$$

avec $K = k_{1,\ 0} (1 - e^{-\theta})^{-1}$ dans le cas a)

$K = k_{1,\ 0}$ dans le cas b)

$K = A_{1,\ 0} (1 - e^{-\theta})^{-1}$ dans le cas c)

Pour expliciter cette équation nous dirons que :

x_n est la fraction de molécules qui se trouve au niveau de vibration n.

n est le nombre quantique de vibration du niveau considéré

θ est égal à $h\nu /kT$

ν est la fréquence fondamentale de l'oscillateur harmonique.

$k_{1,0} = ZNP_{1,0}$ est la probabilité de transition par collision par seconde pour les transitions entre n = 1 et 0.

$P_{1,0}$ est la probabilité de transition pour une collision

Z est le nombre de collisions que subit une molécule par seconde.

N est le nombre par cm^3 de molécules du diluant.

Nous allons établir cette équation dans l'un des cas ci-dessus : le cas a) d'échange vibration-vibration.

Soit y_i la concentration des molécules du diluant au niveau i, $P_{n,\ n+1\ ;\ i,\ i-1}$ la probabilité par collision pour le transfert d'énergie du quantum compris entre n et n+1 au quantum compris entre i et i-1. On aura :

$$dx_n/dt = -Z \left[x_n \left(\sum_{i=o}^{\infty} y_i P_{n,\, n+1;i,\, i-1} + \sum_{i=o}^{\infty} y_i P_{n,\, n-1;i,\ i+1} \right) \right.$$

$$\left. - x_{n+1} \sum_{i=o}^{\infty} y_i P_{n+1;n;i,\, i+1} - x_{n-1} \sum_{i=o}^{\infty} y_i P_{n-1,\, n;i,\, i-1} \right]$$

D'après les règles de sélection que nous avons vues plus haut, nous avons :

$$P_{n,\, n+1;i,i-1} = (n+1)iP_{1,0} \quad \text{et} \quad P_{n,\, n-1;i,\, i+1} = n(i+1)P_{1,0}$$

D'autre part, comme le diluant reste à une température constante,

on peut écrire : $y_i = N(1 - e^{-\theta})\, e^{-i\theta}$

En remplaçant les probabilités de transition par leur valeur en fonction de la probabilité $P_{1,0}$, on trouve :

$$dx_n/dt = - ZP_{1,0} \left[(n+1)x_r \sum_i iy_i + nx_n \sum_i (i+1)y_i \right.$$
$$\left. - (n+1)x_{n+1} \sum_i (i+1)y_i - nx_{n-1} \sum_i iy_i \right]$$

Or on a :

$$\sum_i y_i = N \quad \text{et} \quad \sum_i iy_i = N\, e^{-\theta} (1-e^{-\theta})^{-1}$$

en remplaçant $ZP_{1,0}N$ par k_{10}, on obtient l'équation indiquée plus haut avec $K = k_{10}(1-e^{-\theta})^{-1}$

On peut obtenir l'équation de relaxation relative à l'énergie totale E des oscillateurs en faisant la somme :

$$E(t) = \sum_n n.h\nu \; . \; x_n(t)$$

On obtient alors :

$$dE/dt = (1/\tau) \left[E(\infty) - E(t) \right]$$

$E(\infty)$ étant l'énergie totale des oscillateurs au temps ∞ c'est-à-dire à l'équilibre.

Montroll et Shuler ont trouvé une solution générale de cette équation en introduisant une fonction génératrice de la forme :

$$G(z,t) = \sum_{n=0}^{\infty} z^n x_n(t)$$

et ont donné des solutions de cette équation pour trois distributions initiales de non-équilibre.

(1) une distribution de Boltzmann de température $T_o \neq T$, température finale avec équilibre.

(2) une distribution initiale de Poisson de la forme :

$$x_n(0) = e^{-a} a^n/n \; !$$

lorsque la plupart des oscillateurs se trouvent au temps 0 sur les niveaux proches du niveau n = a.

(3) une distribution initiale où tous les oscillateurs excités se trouvent dans un état particulier m

$$x_n(0) = 1 \qquad \text{pour} \qquad n = m$$

$$x_n(0) = 0 \qquad \text{pour} \qquad n \neq m$$

3 - Théorie de OSIPOV.

Osipov (28) a, lui aussi, considéré les échanges d'énergie vibration-vibration et vibration-translation pour des oscillateurs harmoniques, dans le cas où ils sont entourés des mêmes oscillateurs non excités formant bain isotherme.

Il considère que la relaxation se passe en deux temps avec des temps de relaxation très différents :

1) les échanges vibration-vibration entre les molécules excitées ou non tendent à redistribuer la population sur les niveaux de vibration, l'énergie de vibration totale restant constante. Cette première partie de la relaxation serait plus rapide que pour l'échange vibration-translation ; en effet, comme l'ont montré Schwartz, Slawsky et Herzfeld, (29) la probabilité d'un échange d'énergie durant une collision dépend de la variation ΔE d'énergie pendant la collision. Lorsqu'il y a échange "résonnant", c'est-à-dire dans le cas où $\Delta E = 0$, en particulier dans le transfert vibration-vibration, la probabilité est très grande, tandis qu'elle peut devenir extrêmement faible si la variation ΔE est grande.

2) les échanges d'énergie entre la vibration et la translation est un processus plus lent.

Osipov écrit alors l'équation de relaxation en deux parties qu'il traite séparément, et qu'il résout de la même manière que Montroll et Shuler, mais en mettant en évidence le fait que le nombre total de quanta est constant pendant la première partie, et en utilisant sa variation avec le temps pour la résolution du second système.

4 - Théorie de MARRONE et TREANOR.

Dans l'étude des problèmes posés par l'entrée des vaisseaux aéronautiques dans l'atmosphère terrestre, ou par les missiles de très grande vitesse, Marrone et Treanor (30) ont envisagé la possibilité d'un processus de relaxation, mais aussi d'une perte d'énergie par dissociation moléculaire. On peut associer les phénomènes pro-

voqués dans l'atmosphère par les missiles ou par les vaisseaux aéronautiques à ceux qui se produisent derrière de très violentes ondes de choc. Les collisions moléculaires provoquent non seulement la relaxation vibrationnelle, mais aussi, si elles ont suffisamment d'énergie, la dissociation moléculaire. Il faut donc ajouter à l'équation de relaxation un terme tenant compte de la dissociation et un terme tenant compte de la recombinaison. Pour évaluer ces termes ils supposent, tout d'abord, qu'une molécule peut se dissocier avec une égale probabilité quel que soit le niveau de vibration où elle se trouve. Or, la probabilité P_j pour qu'une molécule qui se dissocie soit au niveau j est proportionnelle à la fraction d'oscillateurs N_j qui se trouvent au niveau j, et à M $(D-E_j)$ fraction du nombre de collisions dont l'énergie relative le long de la ligne des centres est supérieure ou égale à la différence $D - E_j$; D est l'énergie de dissociation de la molécule, E_j est l'énergie d'un oscillateur au niveau j.

$$P_j = C.\ N_j.\ M(D - E_j)$$

C est une constante telle que : $\sum_j P_j = 1$

La perte d'énergie moyenne par dissociation sera :

$$E = \sum_j E_j . P_j$$

Si on admet une distribution de Boltzmann pour la translation et à chaque instant pour la vibration, on a :

$$N_j = \frac{\exp(-E_j/kT_v)}{Q(T_v)}$$

et

$$M(D - E_j) = \exp\left[-(D - E_j)/kT_T\right]$$

où T_v est la température de vibration à chaque instant, et $Q(T_v)$ est la fonction de partition de vibration. T_T est la température de translation constante, donc la température d'équilibre finale. Si on pose :

$$\frac{1}{T_m} = \frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_T}$$

on obtient :

$$P_j = \frac{\exp(-E_j/kT_m)}{Q(T_m)}$$

Marrone et Treanor (31) ont, ensuite, envisagé une correction à apporter à la probabilité P_j. En effet, il semble prouvé, théoriquement et expérimentalement, que la probabilité de dissociation d'une molécule au niveau j est d'autant plus grande que le niveau est plus élevé. Ils ont alors admis une distribution exponentielle des probabilités de dissociation, en faisant intervenir un paramètre U qui a les dimensions d'une température. On écrira la probabilité F_j pour qu'une molécule au niveau j soit dissociée par collision avec une autre molécule ayant suffisamment d'énergie :

$$F_j = \exp\left[-(D - E_j)/kU\right]$$

On a, alors :

$$P_j = C.\ F_j.\ N_j.\ M(D - E_j)$$

Dans ce cas, on pose :

$$\frac{1}{T_F} = \frac{1}{T_v} - \frac{1}{T_T} - \frac{1}{U}$$

et on trouve pour P_j :

$$P_j = \frac{\exp(-E_j/kT_F)}{Q(T_F)}$$

L'énergie moyenne perdue par dissociation se trouve exprimée en fonction de la "température" T_F, qui dépend elle-même de la "température" U.

Marrone et Treanor introduisent l'expression de l'énergie moyenne perdue par dissociation dans l'équation de relaxation théorique ; puis ils étudient l'effet des valeurs des paramètres en comparant les résultats numériques obtenus avec les résultats expérimentaux.

C - INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX RELATIFS AU RADICAL CS.

Nous avons vu, plus haut, que les résultats obtenus relatifs à la relaxation de CS sont résumés par les courbes de la figure 26 : on y voit, en effet que :

a) immédiatement après l'éclair, les niveaux de vibration de l'état fondamental sont d'autant plus peuplés qu'ils sont plus élevés.

b) que la relaxation est d'autant plus rapide que le niveau est plus élevé.

Pour interpréter ces résultats, j'ai envisagé les différents processus qui entrent en jeu dès la décomposition photolytique du sulfure de carbone et, par conséquent, dès la formation du radical CS. Pour celà, on considèrera que les radicaux CS se comportent, pendant les premières cent microsecondes après leur formation, comme les oscillateurs harmoniques envisagés par Montroll et Shuler ou Osipov. D'autre part, il est évident que, pendant l'éclair, les radicaux peuvent subir une excitation photonique importante, d'où une redistribution de la population suivant le processus de Bates.

Il faut donc envisager, pour expliquer les résultats :

1) le processus de Bates

2) les collisions subies par les radicaux avec les autres molécules non excitées, CS lui-même, CS_2, O_2, ou S_2 qui peuvent entraîner soit :

a) la dissociation (envisagée par Marrone et Treanor)

b) les échanges d'énergie vibration - vibration ou vibration - translation (envisagés par Montroll et Shuler ou Osipov).

Pendant l'éclair, collisions et excitations sont simultanées ; mais nous allons voir que le processus de Bates est extrêmement rapide et que, par conséquent, il est prépondérant.

1 - Excitation photonique

Les radicaux CS formés par photodissociation des molécules CS_2 peuvent être distribués sur les différents niveaux de vibration de leur état fondamental ; en effet, l'énergie de dissociation de CS_2 mesurée par Lochte - Holtgreven (32) est de 101 kcal. Or, l'énergie maximum fournie par l'éclair correspond à la limite de transmission du quartz utilisé soit 2000 Å, soit encore 140 kcal ; l'excédent de 40 kcal peut donc être transformé en énergie de vibration. On peut avoir, alors, une succession d'excitations et de désactivations telles que :

$$CS(X^1\Sigma,\ v = n) + h\nu \longrightarrow CS(A^1\pi,\ v = n,\ n \pm 1,\ n \pm 2 \ldots)$$

$$CS(A^1\pi,\ v = m) \longrightarrow CS(X^1\Sigma,\ v = m,\ m \pm 1,\ m \pm 2 \ldots) + h\nu$$

Pour écrire les équations à l'équilibre, comme nous l'avons vu :

$$\sum_{v'_k} \sum_{v''_j} n(v''_j) \cdot \alpha\,(v''_j, v'_k) \cdot \beta\,(v'_k, v''_i) = n(v''_i) \cdot \sum_{v'_j} \alpha(v''_i, v'_j)$$

J'ai calculé α et β en utilisant les valeurs des probabilités de transition corrigées suivant la méthode que j'ai exposée plus haut.

Le calcul a été fait pour les valeurs de v' et de v'' de 0 à 8. On obtient neuf équations à neuf inconnues, linéaires, homogènes sans second membre, qui se réduisent à huit équations à huit inconnues avec second membre lorsqu'on prend les valeurs des populations relatives. La résolution de ces équations a été faite sur machine I. B. M. au centre de calcul Blaise Pascal et a fourni les résultats suivants :

v''	1	2	3	4	5	6	7	8
$\frac{n(v'')}{n(0)}$ =	0,910	0,825	0,748	0,677	0,615	0,559	0,508	0,461

Il est bien évident que le processus de Bates, bien qu'il augmente la population des niveaux supérieurs, ne peut être, à lui seul, responsable de la répartition de population observée. Il faut tenir compte du fait que les niveaux très élevés (supérieurs à ceux que l'on peut observer après l'éclair) se dépeuplent par collisions ; il y a une désactivation en cascade dont sont bénéficiaires les niveaux moyens (ceux que l'on peut observer) et qui se poursuit après l'éclair, comme le prouvent les observations expérimentales.

J'ai calculé le nombre de quanta absorbés par seconde par une molécule, pendant l'éclair, pour connaître l'ordre de grandeur du temps correspondant à chaque cycle absorption - émission.

Si I_a est l'intensité absorbée et I_o est l'intensité initiale émise par la source lumineuse, on sait que :

$$I_a = I_o \ (1 - e^{-\alpha N l})$$

α est le coefficient d'absorption en cm^2, N est la concentration des molécules, et l est la longueur de la couche absorbante traversée.

Christie et Porter (33) ont mesuré par actinométrie l'énergie totale émise par un éclair ; ils ont trouvé qu'elle est de l'ordre de 10^8 ergs. En admettant que dans la région de la bande 0, 0 de CS (2576 Å) l'énergie reçue est de l'ordre du centième de l'énergie totale, soit 10^6 ergs, on aura :

$$I_o = 10^6 \text{ ergs.}$$

Nous avons vu, précédemment, que le coefficient d'absorption apparent mesuré de la bande (0, 0) est :

$$\alpha = 4. \ 10^{-18} \ cm^2$$

D'autre part, dans mon appareil, la longueur de la couche absorbante de gaz est :

$$l = 50 \text{ cm}$$

Enfin, dans la photolyse par éclair du sulfure de carbone, j'ai mesuré la diminution de pression qui est de l'ordre du dixième de millimètre de mercure, quand trois millimètres de mercure de CS_2 sont photolysés ; d'où :

$$N \simeq 10^{15} \text{ mol/cc}$$

$$\alpha . N . l = 0,2$$

$$I_a = 0,2 . 10^6 \text{ ergs}$$

Le nombre de quanta absorbés par molécule et par seconde est :

$$I_a / h\nu c = 10^{16} \text{ quanta/s.}$$

Or, le nombre de collisions que doit subir une molécule pour se désactiver est de l'ordre de 10^3 ou 10^4.

Nous voyons, par conséquent, que nous pouvons négliger, pendant l'éclair ou tout au moins pendant le temps où il est le plus intense, les processus autres que le processus de Bates sauf, peut-être, la dissociation provoquée par collisions, que nous allons considérer maintenant.

2 - Dissociation

Pour évaluer l'importance de ce processus, j'ai admis avec Marrone et Treanor que la probabilité pour qu'une molécule se dissocie au niveau j, s'exprime de la manière la plus générale :

$$P_j = C . N_j . F_j . M(D - E_j)$$

Nous avons vu que F_j peut s'exprimer en fonction d'un paramètre qui a les dimensions d'une température : U.

$$F_j = \exp \left[-(D - E_j)/kU \right]$$

J'ai calculé F_j en prenant différentes valeurs de U, et j'ai pu constater que, pour les niveaux les plus bas, F_j ne varie pas beaucoup ; par conséquent, j'ai admis la première approximation de Marrone et Treanor :

$$F_j = 1$$

D'autre part, j'ai évalué la fraction $M(D - E_j)$ de collisions dont l'énergie relative le long de la ligne des centres est supérieure ou égale à la différence $D - E_j$.

$$M(D - E_j) = \exp \left[-(D - E_j)/kT \right]$$

J'ai admis pour la température de translation, donc d'équilibre du milieu ambiant, les valeurs de 300 °K, 1000 °K, 3000 °K et 10 000 °K ; le calcul montre que $M(D - E_j)$ n'est que de l'ordre de 10^{-5} pour la valeur de 10. 000 °K de T_T, et est donc négligeable pour des températures plus faibles. Par conséquent, quelque soit la fraction N_j de molécules au niveau j, la probabilité P_j sera très petite pour des températures du milieu inférieures à 10. 000 °K. Or, nous avons constaté que la structure de rotation des bandes observées indique une température certainement inférieure à 1 000 °K, pour les temps de retard les plus courts. D'autre part, la plupart des radicaux CS seraient dissociés en soufre et carbone à une telle température. La probabilité de dissociation est donc trop faible, dans ce cas, pour que je tienne compte de cette possibilité.

Il reste à envisager le processus de relaxation seul, après l'éclair.

3 - Relaxation par transfert d'énergie vibration - vibration ou vibration - translation.

a) J'ai,tout d'abord, envisagé la possibilité de saisir expérimentalement, les deux temps différents des transferts vibration - vibration et vibration - translation, comme l'indique Osipov.

J'ai essayé de résoudre le système d'équations obtenues en remplaçant les inconnues dans les équations d'Osipov par les valeurs obtenues expérimentalement. Il s'avère impossible de résoudre ce système d'équations, ce qui prouve que nous devons envisager un processus global, sans pouvoir séparer les deux sortes de transfert. C'est pourquoi, j'ai utilisé ensuite les équations plus générales de Montroll et Shuler.

b) Nous avons vu, précédemment, que Montroll et Shuler ont donné des solutions particulières de l'équation générale pour différentes conditions initiales ; il est évident qu'ici nous n'avons pas une distribution de Boltzman. Par contre, la répartition sur les niveaux peut être rapprochée, aisément, d'une distribution de Poisson. Soit $x_n(0)$ la fraction de molécules qui se trouvent au niveau n au temps initial t = 0, on écrit :

$$x_n(0) = e^{-a} \cdot a^n / n !$$

a est la valeur de n relative au maximum de $x_n(0)$.

Dans ce cas, Montroll et Shuler (27) donnent la solution de l'équation générale de relaxation :

$$x_n(t) = \frac{1 - e^{\theta}}{e^{-\tau} - e^{\theta}} \cdot e^{\left[\frac{ae^{-\tau}(e^{\theta}-1)}{e^{-\tau} - e^{\theta}}\right]} \left[\frac{1 - e^{-\tau}}{e^{\theta} - e^{-\tau}}\right]^n \cdot L_n \left\{\frac{ae^{-\tau}(e^{\theta}-1)^2}{(1-e^{-\tau})(e^{-\tau}-e^{\theta})}\right\}$$

Dans cette équation :

$x_n(t)$ est la fraction de molécules au niveau n au temps t.

τ est lié au temps par la relation suivante :

$$\tau = k.t.(1 - e^{-\theta})$$

avec $k = Z.\ P_{1,0}.\ N$ pour l'échange vibration - translation, ou

$k = Z.\ P_{1,0}.\ N.\ (1 - e^{-\theta})^{-1}$ pour l'échange vibration - vibration.

$\theta = h\nu / kT$ T étant la température de translation, c'est-à-dire d'équilibre final ; ν est la fréquence fondamentale des molécules du milieu ambiant (considérées comme oscillateurs harmoniques).

L_n est le polynôme de Laguerre d'ordre n.

Etant donné que je ne connais pas la probabilité de transition $P_{1,0}$ dans le cas étudié, il m'est impossible d'évaluer la constante de proportionnalité k entre τ et t.

Par conséquent, j'ai tracé les courbes de $x_n(t) / x_1(t)$ pour les niveaux de vibration n = 2, 3, 4 et 5, en prenant différentes valeurs des paramètres a et θ. Pour a, j'ai essayé les valeurs a = 5, 5,5, 6 et 8. Pour connaître θ, j'ai envisagé la possibilité des chocs du radical CS avec CS lui-même, avec CS_2, avec O_2 ou encore avec S_2.

Pour CS $\quad \nu = 1285\ cm^{-1}$ $\quad$ d'où $\quad e^{\theta} = 500$

Pour CS_2 $\quad \nu_1 = 397\ cm^{-1}$ $\quad$ d'où $\quad e^{\theta} = 7$

$\quad \nu_3 = 1523\ cm^{-1}$ $\quad$ d'où $\quad e^{\theta} = 1500$

Pour O_2 $\nu = 1580\ cm^{-1}$ d'où $e^{\theta} = 2000$

Pour S_2 $\nu = 726\ cm^{-1}$ d'où $e^{\theta} = 33.$

On peut remarquer, en traçant les courbes, qu'elles ne diffèrent pas beaucoup d'allure pour les grandes valeurs de e^{θ}, c'est-à-dire 500, 1500 et 2000. C'est pourquoi je me suis contentée de donner en exemple les courbes calculées pour $e^{\theta} = 7$, 33 et 2000.

Les figures 27, 28, 29, 30 et 31 montrent les résultats obtenus pour les couples suivants de valeurs de a et de e^{θ} :

Figure 27 : a = 5,5 $e^{\theta} = 2000$

Figure 28 : a = 6 $e^{\theta} = 2000$

Figure 29 : a = 5 $e^{\theta} = 33$

Figure 30 : a = 6 $e^{\theta} = 7$

Figure 31 : a = 8 $e^{\theta} = 7$

Nous pouvons constater que l'allure des courbes théoriques entre les valeurs 0 et 1 de τ est la même que celle des courbes expérimentales entre 0 et 100 μs. Nous pouvons donc écrire :

$$\tau = 1 = Z.\ P_{1,0}.\ N.\ t \quad \text{(vibration - vibration)}$$

$$\tau = 1 = Z.\ P_{1,0}.\ N.\ t.\ (1 - e^{-\theta}) \quad \text{(vibration - translation).}$$

On a :

pour 1 mm Hg $N = 3,6.\ 10^{16}$ mol./cc

Z est de l'ordre de 10^7 collisions par molécule par seconde.

$t = 10^{-4}$ s.

$e^{-\theta}$ est suffisamment petit dans tous les cas envisagés pour qu'on puisse le négliger en première approximation devant 1. On trouve, alors que $P_{1,0}$ est de l'ordre de 10^{-18} par collision et que $P_{1,0}$. N est de l'ordre de 10^{-3} par molécule et par collision. Nous voyons que, pour toute collision possible de CS avec les autres molécules, on a une probabilité de désactivation très élevée.

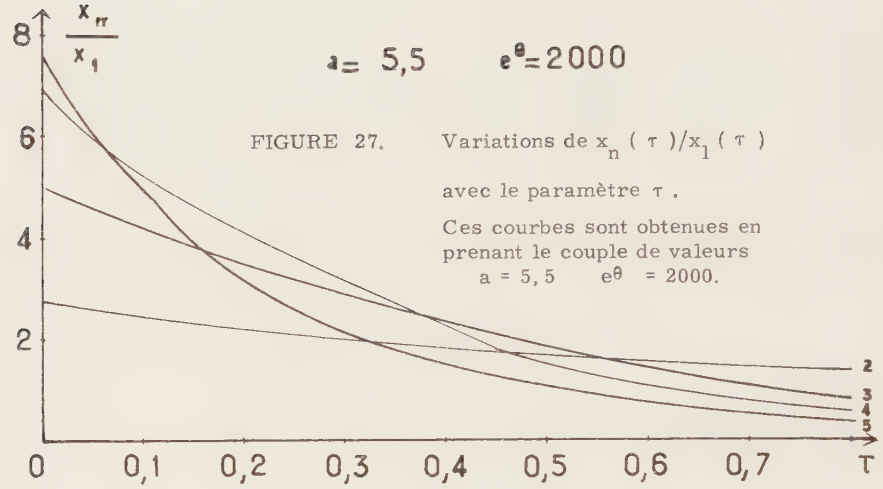


FIGURE 27. Variations de $x_n(\tau)/x_1(\tau)$ avec le paramètre τ.

Ces courbes sont obtenues en prenant le couple de valeurs a = 5,5 e^θ = 2000.

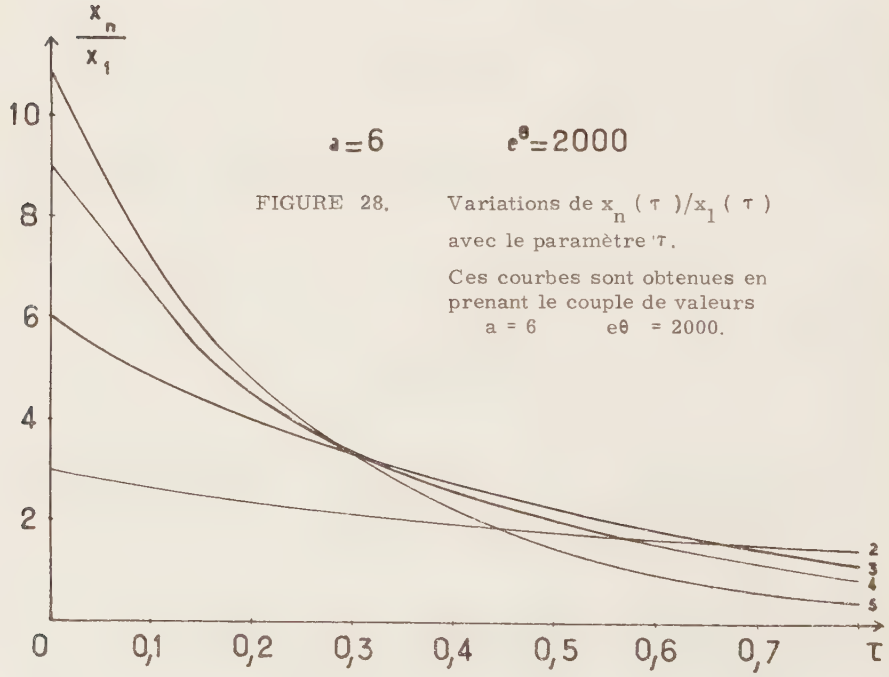


FIGURE 28. Variations de $x_n(\tau)/x_1(\tau)$ avec le paramètre τ.

Ces courbes sont obtenues en prenant le couple de valeurs a = 6 e^θ = 2000.

FIGURE 29. Variations de $x_n(\tau)/x_1(\tau)$ avec le paramètre τ
Ces courbes sont obtenues en prenant le couple de valeurs
a = 5 e^θ = 33.

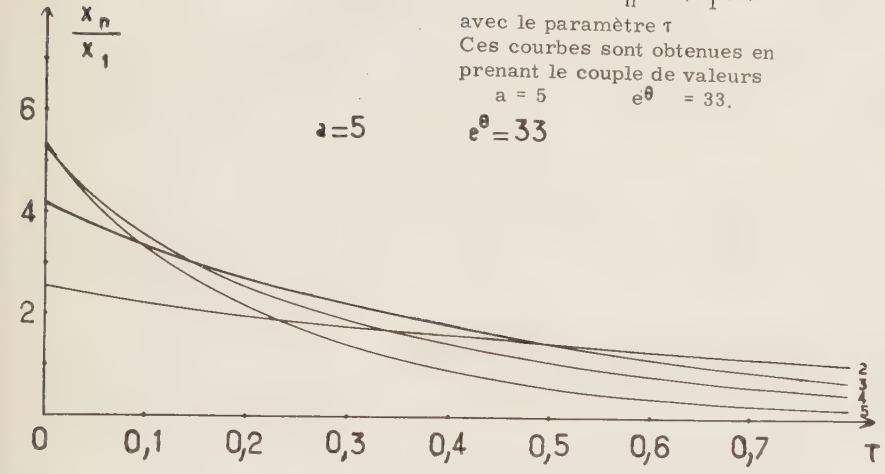
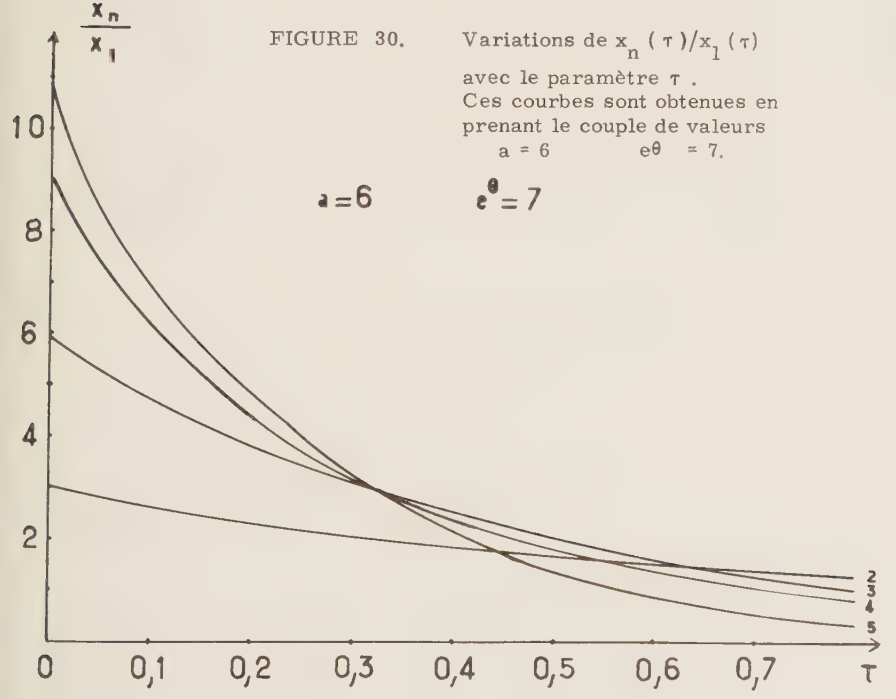


FIGURE 30. Variations de $x_n(\tau)/x_1(\tau)$ avec le paramètre τ .
Ces courbes sont obtenues en prenant le couple de valeurs
a = 6 $e\theta$ = 7.



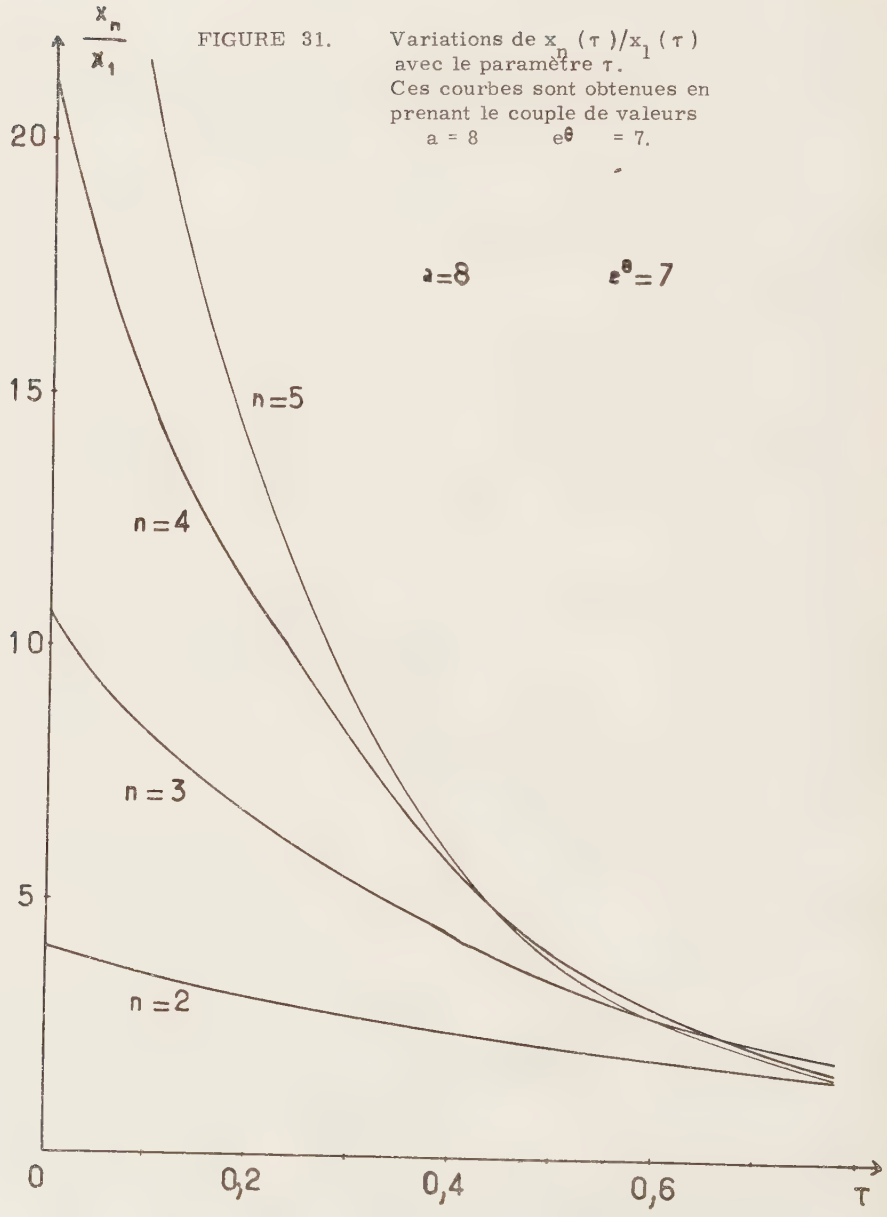


FIGURE 31. Variations de $x_n(\tau)/x_1(\tau)$ avec le paramètre τ. Ces courbes sont obtenues en prenant le couple de valeurs $a = 8$ $e^\theta = 7$.

La discussion précédente a été limitée à la désactivation de vibration de CS et ne tient pas compte de sa disparition par recombinaison ou par polymérisation. Car, j'ai pu constater expérimentalement que pour CS ces deux processus sont beaucoup plus lents que la relaxation de vibration proprement dite.

En effet, tandis que les bandes correspondant aux niveaux $v'' > 0$ ont disparu au maximum au bout de 200 µs, la bande (0, 0) peut être observée pendant un temps de l'ordre de 7 minutes après la photolyse du sulfure de carbone pur.

D'autre part, la probabilité de recombinaison avec le soufre semble être faible par rapport à la probabilité de polymérisation du radical, puisqu'on obtient un dépôt important de $(CS)_n$ après chaque expérience.

Enfin, il reste à envisager la probabilité de réaction de CS avec l'oxygène qui donnerait soit SO soit SO_2. Nous avons vu, précédemment, que les bandes de SO apparaissent en même temps que les bandes de CS, ce qui laisse a penser qu'elles proviennent de la réaction des atomes de soufre avec l'oxygène. Callear (34) a, en effet, observé des raies d'absorption du soufre dans l'ultraviolet lointain qui disparaissent plus rapidement que le radical CS. Quant au spectre continu d'absorption de SO_2, il n'apparaît que faiblement après la disparition des niveaux $v'' > o$ de CS, et n'atteint son maximum qu'au bout de 2 ms.

Par conséquent, il m'a paru valable de ne considérer que les processus de transfert vibration - vibration ou vibration - translation pendant les 200 premières microsecondes.

o0o

CONCLUSION

L'ensemble de ce travail a été consacré à l'étude de molécules triatomiques et de leur dissociation ainsi qu'à celle des produits de décomposition et de leurs réactions.

Nous avons pu entrevoir la difficulté d'interprétation des résultats expérimentaux concernant les spectres d'émission et d'absorption continus des molécules polyatomiques ; mais, par contre, il a été possible de tirer des enseignements de la comparaison de ces spectres, comme nous l'avons fait pour SO_2 et CS_2.

D'autre part, la photodissociation du sulfure de carbone m'a permis de considérer le problème physico-chimique très important de la relaxation de vibration.

Il est évident que, si la méthode des ultra-sons et celle des ondes de choc sont particulièrement efficaces pour l'étude de la relaxation entre les niveaux de vibration 1 et 0, la méthode de photolyse par éclairs se montre, elle, très intéressante pour l'observation et l'interprétation de la relaxation des niveaux supérieurs à 1. Pour cela, les retards les plus courts sont les plus riches en renseignements, mais sont les plus difficiles à obtenir, vu la durée des éclairs. Ainsi, avec l'appareil que j'ai utilisé, j'ai obtenu des résultats expérimentaux qui ne permettent pas d'étudier plus particulièrement la variation de population des niveaux observée pendant les 20 premières microsecondes après l'éclair photolytique. Par contre, l'allure générale des courbes expérimentales pendant les 180 premières microsecondes est parfaitement comparable à celle des courbes calculées en admettant l'équation générale de relaxation et sa solution particulière donnée par Montroll et Shuler. Ceci nous permet de donner un ordre de grandeur pour la probabilité de transition $P_{1,0}$. Par contre, dans ce cas, on ne peut décider lequel des échanges vibration - vibration, vibration - translation ou échange radiatif est prépondérant.

Dès progrès techniques restent, donc, encore à faire pour améliorer les conditions expérimentales en réduisant les temps de retards possibles entre les deux éclairs.

Nous avons essayé au Laboratoire de dissocier des molécules simples triatomiques en faisant passer une décharge condensée de faible puissance dans le tube à réaction lui-même. Cette méthode se révèle très efficace puisque nous avons pu obtenir la dissociation en molécule diatomique plus un atome, par exemple pour CS_2 et pour SH_2 ; elle nécessite un appareillage plus simple que la méthode de photolyse par éclairs. Par contre, pour les retards très courts, le spectre d'émission dû à la décharge est gênant, et nous essayons actuellement de l'éliminer.

Toutes les méthodes que nous venons d'énumérer permettent l'observation du phénomène de relaxation et de disparition par collisions des molécules à durée de vie très brève. Nous avons vu aussi que de nombreuses théories concernent cette étude. Car un des problèmes fondamentaux en Physico-Chimie est de connaître les valeurs des sections efficaces de collisions, en les mesurant expérimentalement et en les comparant aux valeurs calculées théoriquement.

oooOooo

BIBLIOGRAPHIE

(1) PORTER G.
Proc. Roy. Soc. A 200, 284, 1950.

(2) LEJAY P.
C. R. Acad. Sci. 220, 69, 1945.

(3) NORRISH R. G. W., OLDERSHAW G. A.
Proc. Roy. Soc. A. 249, 498, 1958.

(4) GAYDON A. G.
Proc. Roy. Soc. A 146, 901, 1934.

(5) HERMAN L., AKRICHE J., GRENAT H.
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 2, 215, 19(

(6) KORNFELD G., Mc CAIG M.
Trans. Far. Soc. 30, 991, 1934.

(7) WIELAND K.
Trans. Far. Soc. 30, 260, 1934.

(8) FRANCK J., SPONER H., TAYLOR E.
Z. Physik. Chem. B. 18, 88, 1932.

(9) HERZBERG G.
Z. für Physik, 61, 612, 1930.

(10) COOLIDGE A. S., JAMES H. M., PRESENT R. D.
J. Chem. Phys., 4, 193, 1936.

(11) COOLIDGE A. S., JAMES H. M.
J. Chem. Phys., 6, 730, 1938.

(12) MARTIN E. V.
Phys. Rev., 41, 167, 1932.

(13) - HENRI V., WOLFF F.
J. Phys. Radium, 10, 61, 1929.

(14) - MYERSON A. L., TAYLOR F. R., HANST P. L.
J. Chem. Phys., 26, 1309, 1957.

(15) - HERMAN L., HERMAN R., AKRICHE J.
J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer 3, 77, 1963.

(16) - HERZBERG G.
"Molecular Spectra and Molecular Structure.
I. Spectra of Diatomic Molecules"
D. Van Nostrand Company, Inc. 1950.

(17) - HIRSCHFELDER J. O.
"Molecular Theory of Gases and Liquids"
Wiley, N. Y. - 1954.

(18) - AKRICHE J.
J. Chim. Phys., 732, 1963.

(19) - WRIGHT F. J.
J. Phys. Chem., 64, 1648, 1960.

(20) - MESCHI D. J., MYERS R. J. -
J. Mol. Spect. 3, 405, 1959.

(21) - FRASEN P. A.
Can. J. Phys., 32, 515, 1954.

(22) - NICHOLLS R. W.
"The Airglow and the Aurorae". Pergamon Press
302, 1956.

(23) - BATES D. R.
Proc. Roy. Soc. A 196, 217, 1949.

(24) - LANDAU L., TELLER E.
Phys. Zeits. Sowjet. 10, 34, 1936.

(25) - HERZFELD K. F., LITOWITZ T. A.
"Absorption and Dispersion of Ultrasonic Waves".
Academic Press 1959.

(26) - MONTROLL E. W., SHULER K. E.
J. Chem. Phys. 26, 454, 1957.

(27) - RUBIN R. J., SHULER K. E.
J. Chem. Phys., 25, 59, 1956.

(28) OSIPOV A. I.
Zhur. Fiz. Khim., 35, 1524, 1961.

(29) SCHWARTZ R. N., SLAWSKY Z. I., HERZFELD K. F.
J. Chem. Phys., 20, 1591 - 1962.

(30) TREANOR C. E., MARRONE P. V.
Phys. Fluids, 5, 1022, 1962.

(31) MARRONE P. V., TREANOR C. E.
Phys. Fluids, 6, 1215, 1963.

(32) LOCHTE-HOLTGREVEN W., BAWN C. E. N.
Trans. Far. Soc., 28, 698, 1932.

(33) CHRISTIE M. I., PORTER G.
Proc. Roy. Soc. A 212, 398, 1952.

(34) CALLEAR A. B.
Proc. Roy. Soc., A 276, 401, 1963.

TABLE DES MATIERES

Page

INTRODUCTION 1

DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX 3

A) Appareil de photolyse par éclairs 3

B) Appareil pour l'étude des spectres d'absorption 14

C) Phosphoroscope 14

D) Générateur micro-ondes Raythéon 14

SPECTRES CONTINUS ET PHOTODISSOCIATION DES MOLECULES TRIATOMIQUES 15

I. - Notions théoriques de la dissociation moléculaire. 15

II. - Résultats expérimentaux. 20

A. Anhydride sulfureux 21

1) Conditions expérimentales 21
2) Phosphorescence de SO_2 22
3) Absorption de SO_2 22

a) Région spectrale 2400 - 4000 Å. 22
b) Région spectrale 2000 - 2600 Å. 26

4) Discussion 26

a) Processus d'émission et d'absorption 30
b) Effet de la température 30
c) Conclusion 33

5) Photolyse par éclairs 34

B. Sulfure de carbone. 35

1) Conditions expérimentales 35
2) Phosphorescence de CS_2 36
3) Absorption de CS_2 36

4) Discussion 41

a) Interprétation des résultats 41
b) Courbe de potentiel répulsive 43
c) Interaction du dipôle électrique de CS avec l'atome $S(^3P)$. 46

5) Photolyse par éclairs 47

a) Résultats expérimentaux 47

1 - Sulfure de carbone pur 47

2 - Sulfure de carbone - oxygène 50

b) Mesure des populations relatives des niveaux de vibration de l'état fondamental de CS 58

RELAXATION DE VIBRATION 63

A) Aspect expérimental du transfert d'énergie par collisions. . 63

B) La désactivation par collisions. 65

I) Théorie de Landau et Teller 65

II) Théorie de Montroll et Shuler 65

III) Théorie de Osipov 69

IV) Théorie de Marrone et Treanor 69

C) Interprétation des résultats relatifs au radical CS..... 71

I) Excitation photonique..... 72

II) Dissociation..... 74

III) Relaxation par transfert d'énergie 75

CONCLUSION 83

oo0oo

DEUXIÈME THÈSE

Propositions données par la Faculté

"LA STRUCTURE FINE DES RAIES D'HYDROGENE".

Vu et approuvé :

Paris, le 3 février 1965

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

Marc ZAMANSKY.

Vu

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie
de Paris,

Jean ROCHE.

EDITIONS A.G.E.M.P.
8 RUE DANTE
- PARIS V^e -